Hochschmelzende Hartstoffe
und ihre technische Anwendung

Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Anwendung

(Metallisch leitende Carbide, Nitride und Boride und ihre Legierungen)

Von

Dr.-Ing. Karl Becker

Mit 99 Abbildungen und 57 Tabellen

Nebst Anhang: Durchschnittliche Zerspanungsbedingungen für das Bearbeiten der einzelnen Werkstoffe mit Widia oder Sinterhartmetallen ähnlicher Leistung

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 35

1933

Vorwort.

Entsprechend der großen Bedeutung der metallisch leitenden hochschmelzenden Hartstoffe hat sich Wissenschaft und Technik in der Nachkriegszeit mit der Erforschung und Anwendung dieser Körperklasse in steigendem Maße beschäftigt. Für die Vertiefung und Ergänzung unserer theoretischen Vorstellungen sind diese Stoffe deswegen so überaus wichtig, weil in ihren Eigenschaften in mancherlei Beziehung extreme Grenzwerte zum Ausdruck kommen, sei es in ihrem hohen Schmelzpunkt, ihrer großen Härte, ihrem fast metallischen Charakter sowie der ausgeprägten Supraleitfähigkeit, in der realtiv großen chemischen Widerstandsfähigkeit u. a. m. In diesem Zusammenhang der extremen Merkmale sind sicherlich mehr als rein zufällige Gesetzmäßigkeiten zu sehen. Ich bin daher davon überzeugt, daß eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Eigenschaften der hochschmelzenden Hartstoffe, die bisher in keiner Weise durchgeführt worden ist, Vielen dringend erwünscht ist und eine fühlbare Lücke schließen wird.

Die außerordentlich große technische Bedeutung der hier behandelten Körperklasse liegt auf der Hand. Viele Industrien haben sich daher schon seit langem mit der technischen Anwendung derselben beschäftigt, so die Beleuchtungsindustrie bei ihrer Suche nach neuen Lichtstrahlern, die Verstärker- und Radioröhrenindustrie, die Ofentechnik, die Schleifmittelindustrie u. a. m. In vielen Fällen ist es dabei gelungen, die Eigenschaften der höchstschmelzenden Hartstoffe technisch nutzbar anzuwenden. Den größten Erfolg haben die hier besprochenen Hartstoffe für sich allein und ihre Legierungen bei der Anwendung als Schneidwerkzeuge, wie sie unter dem Begriff der heutigen modernen Hartmetalle zusammengefaßt werden, erzielt.

Die bei der Herstellung dieser Schneidwerkzeuge verwendete Metallkeramik stellt den bekannten Verfahren der Formgebung, wie Schmelzen, Gießen, eine an sich bekannte Methode von universeller Wichtigkeit gleichwertig an die Seite.

Die Einführung der Hartmetalle hat bekanntlich eine Umwälzung auf dem Gebiet der Zerspanungstechnik zur Folge gehabt, die in ihrer Bedeutung in nichts der um die Jahrhundertwende erfolgten Einführung der Schnellstähle nachsteht. Der Satz, daß „die Dividende eines Werks auf der Schneidhaltigkeit der Werkzeuge beruht", hat in einer Zeit, die die Gesichtspunkte der Wirtschaftlichkeit besonders in den Vordergrund stellen muß, mehr denn je Gültigkeit und Berechtigung.

Es war verständlich, daß bei der Einführung der harten Sinterlegierungen in die Zerspanungstechnik eine gewisse Umstellung des Denkens infolge der Eigenart der neuen Schneidmaterialien für den Betriebsmann erforderlich war. Nachdem aber die Wirtschaftlichkeit der Hartmetalle bei fast allen Zerspanungsvorgängen erkannt war, ergaben sich weitere grundsätzlich neue Möglichkeiten ihrer Anwendung bei der Bearbeitung von Werkstoffen, die diesen selbst neue Möglichkeiten eröffneten. Heute beginnt sich das Hartmetall bereits in Handwerk und Gewerbe und darüber hinaus bei dem Einzelnen im Haushalt als Werkzeug einzuführen.

Die Beschreibung der technischen Bedeutung der Hartmetalle wird daher einen verhältnismäßig großen Umfang dieses Buches einnehmen müssen. Eine zusammenfassende, bisher vollständig fehlende Darstellung wird Vielen erwünscht sein. Das Buch richtet sich daher auch an diejenigen, die Hartmetalle in ihren Betrieben verbrauchen oder benutzen wollen, sowie an die Hersteller von Werkzeugen und Werkzeugmaschinen, die alle, so glaube ich, Anregungen und neue Gesichtspunkte aus der vorliegenden Darstellung schöpfen werden.

Bezüglich der Anwendung des Hartmetalls Widia verdanke ich Herrn Dr. Ing. Curt Agte, der besondere Erfahrungen hierüber besitzt, eine Reihe wertvoller Mitteilungen, die in diesem Buch verwertet worden sind.

Berlin-Lichterfelde, Januar 1933.
Am Pfuhl 48.

Dr. K. Becker.

Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeine Gesichtspunkte.

Unter den höchstschmelzenden Carbiden, Nitriden und Boriden verstehen wir jene interessante Körperklasse der meist binären Verbindungen der Metalle der 4., 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems mit Kohlenstoff, Stickstoff oder Bor, die durch ein Schmelzpunktsmaximum, durch besondere Härteeigenschaften wie auch durch besonderen metallischen Charakter und chemische Unangreifbarkeit in der Gruppe der Metall-Carbide, Nitride und Boride überhaupt eine Vorzugsstellung einnehmen. Ihr Schmelzpunkt kommt dem der höchstschmelzenden Elemente Kohlenstoff, Wolfram und Rhenium nahe und übersteigt in einigen Fällen denselben. Ihre Härte steht in der Mohsschen Skala fast ausnahmslos zwischen jener des Korund und Diamant. Sie werden bei Zimmertemperatur, wenn überhaupt, nur von den stärksten kombinierten Säuregemischen oder von starken oxydierenden alkalischen Lösungsmitteln langsam angegriffen. Sie zeigen metallischen Charakter in Bezug auf thermische und elektrische Eigenschaften. Sie neigen zur Legierungsbildung mit reinen Metallen, und die Systeme dieser Art haben eine hervorragende technische Bedeutung im Lauf der letzten Jahre gewonnen. Ein Blick auf die Patentliteratur der letzten 10 Jahre, die ein gewichtiger Gradmesser einer zunehmenden technischen Bedeutung ist, lehrt uns erkennen, daß neben einer Periode der technischen Entwicklung der Schwermetalle, der eine Periode der technischen Entwicklung der Leichtmetalle gefolgt war, nunmehr sich auch eine Periode einer technischen Entwicklung der metallischen höchstschmelzenden Carbide, Nitride und Boride anzubahnen scheint.

Es ist verständlich, daß die wissenschaftliche Untersuchung einer Körperklasse mit Schmelzpunkten von 3000 bis über 4000° abs. erst

in neuerer Zeit exakte Erkenntnisse zu geben vermochte, und daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften der reinen Carbide, Nitride und Boride der Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems erst in den letzten Jahren ermittelt werden konnten. Freilich geben die Pionierarbeiten Moissans zu Ende des letzten Jahrhunderts schon einen wertvollen Fingerzeig. Aber dem damaligen Stand der Experimentiertechnik entsprechend, waren die von ihm hergestellten Verbindungen dieser Art wohl in den wenigsten Fällen als reine, homogene Körper anzusprechen. Einen wesentlichen Fortschritt brachten dann 15 Jahre später die Arbeiten Ruffs auf diesem Gebiet. Hier wurde auch zum ersten Male der Versuch gemacht, die physikalischen Eigenschaften näher zu ermitteln. Aber auch hier gelang es nicht restlos, reine Körper mit definierten physikalischen Eigenschaften herzustellen. Denn der damaligen Technik entsprechend mußte man sich hauptsächlich auf das Erschmelzen dieser Verbindungen beschränken. Aber abgesehen davon, daß diese Verbindungen bei ihren Schmelztemperaturen von 3000—4000° abs. naturgemäß eine außerordentlich große Reaktionsfähigkeit mit der umgebenden Atmosphäre, mit dem Tiegel- oder Ofenmaterial oder, beim Schmelzen im elektrischen Lichtbogen, mit dem Elektrodenmaterial zeigen, haben diese Stoffe zum Teil die Eigenschaft, sich bei diesen Temperaturen in die Komponenten zu zersetzen. Es sind daher die geschmolzenen Körper im allgemeinen nicht als reine Stoffe, sondern als Gemische oder höchstens feste Lösungen anzusprechen, wenn sie nicht unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln erschmolzen werden. Aber diese besonderen Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, lehrte den Experimentator auch erst die fortschreitende Erkenntnis dieser Körperklasse in den letzten Jahren, als verfeinerte Untersuchungsmethoden und vor allem eine kombinierte Anwendung der chemischen, physikalischen, metallographischen und röntgenographischen Untersuchungsmethoden möglich waren. Neuerdings wird mit Erfolg auch noch die Methode der Elektronenbeugung zur Untersuchung herangezogen. Es ist von besonderem Interesse, zu beobachten, wie die industrielle Forschung und die damit verbundene Suche nach neuen Körpern, die an sich bekannte Stoffe nicht nur ersetzen, sondern gegebenenfalls durch bessere Eigenschaften verdrängen sollen, schon lange bevor diese Stoffe chemisch oder physikalisch genau beschrieben waren, ihnen das Interesse zuwandte. So liegt schon 1902 ein noch später zu erörterndes Patent vor, das vorschlug, das etwa 20 Jahre später noch einmal in den Kreis einer eingehenden technischen und wissenschaftlichen Untersuchung tretende Tantalcarbid als Strahler und

Leuchtkörpermaterial in Glühlampen zu verwenden. Schon 1914 treten die ersten Patente auf, Wolframcarbid als Hartstoff sinngemäß zu verwerten, wobei es sich vorerst um Gußkörper von undefinierter Zusammensetzung handelt, die dann 1917 durch Sinterkörper zu ersetzen versucht werden, womit zum ersten Male die noch im folgenden sehr eingehend zu erörternde Metallkeramik bei den höchstschmelzenden Carbiden, Nitriden und Boriden ihr Anwendungsgebiet fand. Diese drei Jahreszahlen können als Marksteine in der technischen Entwicklung und Anwendung der genannten Verbindungen gelten, wenngleich es sich nur um die ersten Versuche handelt.

Im folgenden sollen nun die Herstellung und vor allem die Reinherstellung der Carbide, Nitride und Boride des Hafniums, Zirkons, Vanadins, Niobs und Tantals, Wolframs und Molybdäns, sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften und die daraus sich ergebende technische Anwendung besprochen werden. Diese ist durch die bereits erwähnten beiden hervorstechenden Eigenschaften gegeben. Einmal durch den großen Schmelzpunkt, das zweite Mal durch die große Härte. Der hohe Schmelzpunkt legt die Verwendung als Leuchtkörper nahe, die große Härte die Anwendung als Werkzeugmaterial. Da aber für eine technische Anwendung nicht eine einzige Eigenschaft, sondern neben einer hervorstechenden Eigenschaft noch eine ganze Anzahl anderer wichtig sind, so ist naturgemäß bei der Möglichkeit einer rationellen technischen Anwendung stets ein Kompromiß zwischen den verschiedenen Eigenschaften zu schließen, wobei wirtschaftliche Gesichtspunkte stark beeinflussend wirken. Es ist deshalb bei der Besprechung des technischen Teils auf diese Gesichtspunkte besonderer Wert gelegt worden.

II. Methoden zur Herstellung durch Reaktion in fester Phase.

Die hochschmelzenden Carbide, Nitride und Boride lassen sich ganz allgemein durch Einwirkung des metalloidischen Bestandteils auf die Metallkomponente gewinnen. Bei der Herstellung der hochschmelzenden Carbide und Nitride kann man auch, was in manchen Fällen vorteilhaft ist, vom Metalloxyd ausgehen, welches dann bei Gegenwart von Kohlenstoff im Wasserstoffstrom zur Carbidbildung oder in Gegenwart von Kohlenstoff oder anderen Reduktionsmitteln im Stickstoffstrom zur Nitridbildung erhitzt wird.

A. Carbide.

Die Carbide können sowohl im geschmolzenen Zustande als auch bei wesentlich tieferen Temperaturen als pulverförmiges Produkt gewonnen werden. Die erstere, früher besonders von Moissan benutzte Methode führt in der Regel zu nicht ganz reinen Produkten; sie ist experimentell zudem schwieriger zu beherrschen, da Temperaturen von 2500—3500° C benutzt werden müssen. Die Herstellung der Produkte im pulverförmigen Zustand dagegen verläuft bei Temperaturen von 1500—2500° C, die also wesentlich niedriger als die Schmelztemperaturen liegen. Bei geeigneter Leitung der Reaktion führt diese meist zu reinen Stoffen.

1. Herstellung der Carbide in Form geschmolzener Reguli.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß Oxyde, deren Metallkomponenten eine geringere Affinität zum Sauerstoff besitzen, als zum Kohlenstoff — und dies ist bei den hier behandelten Metallen der Fall — durch den Kohlenstoff bei höheren Temperaturen reduziert werden können, und daß bei einem Überschuß von Kohlenstoff Carbid gebildet wird.

Durch Schmelzen eines Gemisches von Oxyd mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen gelangt man zu kompakten Produkten. Als Ofen kommt bei den Versuchen Moissans und der späteren Forscher, die ihre Untersuchungen auf den Arbeiten Moissans aufbauten, ein Lichtbogenofen zur Anwendung, bei dem das Reaktionsgemisch in der Regel nach Durchfeuchtung mit Terpentinöl oder dergl. zu Pastillen gepreßt wird[1]). Die Pastille wird in einen Kohletiegel eingebracht. Der Kohletiegel gilt als die eine Elektrode, während die andere stabförmige Elektrode durch einen zentrisch eingeführten Kohlestab gebildet wird. Zwischen den Elektroden wird ein Lichtbogen hergestellt und die Pastille oder auch das portionsweise eingebrachte pulverförmige Gemisch zum Carbid geschmolzen.

Nach dieser Methode können also die Carbide durch die Reduktion der Oxyde in Form wohlgeschmolzener Reguli frei von unverbundenem Metall hergestellt werden. Allerdings enthalten die Reguli fast stets überschüssigen Kohlenstoff in Form von Graphit. Nach diesem Verfahren von Moissan und seinen Schülern, sowie von anderen Forschern, sind zum großen Teil erstmalig die uns hier interessierenden Carbide des Titans, Zirkons, Vanadins, Molybdäns und Wolframs

---

[1]) O. Hönigschmid, Carbide und Silizide, Halle 1914.

hergestellt. Im einzelnen werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen, soweit sie nicht überholt sind, bei der Beschreibung der Herstellung der verschiedenen Carbide kurz besprochen. Auch bei älteren Methoden zur Herstellung von Hartmetallen wird diese Methode verwendet. In der in Kapitel IX angeführten Patentliteratur ist für die Anwendung und Ausgestaltung der „Schmelzverfahren" eine Anzahl solcher Methoden beschrieben. Besonders die dort erwähnten Lohmannpatente stellen grundlegende Arbeiten im Hinblick auf die technische Anwendung erschmolzener Carbide als Hartmetall dar.

2. Herstellung pulverförmiger Carbide.

Die Carbidpulver können, wie bereits gesagt wurde, auch durch Einwirkung von Kohlenstoff im festen Zustand auf die Oxyde oder Metalle bei höheren Temperaturen, aber unterhalb des Schmelzpunktes, hergestellt werden. Beide Methoden wurden sowohl von Ruff[1]), Friederich und Sittig[2]) sowie Agte und Moers[3]) verwendet. Als Kohlenstoff wird zweckmäßig reiner, bei 1000° C im elektrischen Ofen ausgeglühter Ruß verwendet. Das innig gemischte Pulver wird entweder in einem mit Widerstandsdraht bewickelten Porzellanrohr- oder in einem Wolframrohr-, am zweckmäßigsten wohl aber in einem Kohlerohrofen erhitzt. Die Öfen werden von reinem, gut getrocknetem und sauerstoffreiem Wasserstoff durchströmt. Stickstoff ist bei der Herstellung der Carbide nicht anwendbar, da der Stickstoff in den meisten Fällen mit dem Metall oder dem Oxydkohlegemisch unter Bildung von Nitrid reagiert. Aus dem gleichen Grunde der Nitridbildung muß auch der verwendete Ofen gasdicht sein, um ein Ansaugen von Luft zu vermeiden. Die Nitride sind durch die später zu beschreibenden Reinigungsprozesse nur sehr schwer wieder zu entfernen.

Die Reaktionstemperatur ist je nach der Art des zu bildenden Carbides verschieden und liegt bei den im einzelnen noch zu besprechenden Stoffen zwischen 1400 und 2400° C. Wählt man höhere Temperaturen, so läuft die Reaktion in kürzeren Zeiten ab. Gleichzeitig wird die Vollständigkeit der Kohlenstoffaufnahme besser gesichert. Das Erhitzen bei höheren Temperaturen hat aber den Nachteil, daß das Pulver in manchen Fällen etwas gröber wird, was für viele technische Verwendungszwecke unvorteilhaft ist.

[1]) O. Ruff, D. P. 286054 [1914].
[2]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**. 169 [1925].
[3]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

Nach Angaben von Friederich und Sittig[1]), die die Bildung der Carbide im Porzellan- oder Wolframrohrofen vornehmen, tritt die Reduktion der meisten in Betracht kommenden Oxyde erst bei so hohen Temperaturen ein, daß der Kohlenstoff als Kohlenoxyd austritt; die erforderliche Menge Kohlenstoff kann also genau berechnet werden. Agte und Moers[2]), die ihre Versuche im Kohlerohrofen durchführten, geben an, daß es sich bezüglich der zuzumischenden Kohlenstoffmenge als günstig erwies, etwa 15—20% unterhalb der theoretischen Menge zu bleiben. Die restlichen Kohlenstoffmengen liefert dann der Wasserstoff, der sich durch Reaktion mit den heißen Graphitrohrwänden mit Kohlenwasserstoffen beläd. Es tritt dann neben der Hauptreaktion in fester Phase noch eine Aufkohlung aus der Gasphase als Nebenreaktion auf.

3. Einzelheiten der Herstellung.

a) Titancarbid, TiC.

Bei der Reaktion von Oxyd bezw. Metall mit Kohlenstoff im festen Zustand erhitzt man das Gemisch in einem elektrischen Widerstandsofen oder im Kohlerohrofen bei Temperaturen, bei denen eine Bildung des Carbides stattfindet. Als Ausgangsmaterial verwendet man am besten Titandioxyd, das möglichst wasserfrei sein muß. Auch die Verwendung von Titanoxyderzen, wie Rutil, ist durchaus möglich[1]). Jedoch ist dann das Eisen im gebildeten Carbid durch Auskochen mit Salzsäure zu entfernen, was leicht möglich ist, da das Titancarbid sich nur in Königswasser löst. Die erforderliche Reaktionstemperatur beträgt etwa 1700—1800° C.

Das Titancarbid wurde erstmalig bei der Untersuchung von Gußeisen durch Auflösen des Eisens in Salzsäure isoliert[3]). Später wurde Titancarbid durch Reduktion der Titansäure mit überschüssigem Kohlenstoff im elektrischen Lichtbogen als dichter Regulus von krystallinischem Bruch erhalten[4]). Auch die Herstellung eines sehr unreinen Titancarbides durch Reduktion von Titansäure mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen gelingt[4]).

[1]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].

[2]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

[3]) P. W. Shinner, Proc. Royal Soc. **42**, 89 [1887]; Chem. News **55**, 156 [1887].

[4]) Moissan, Comptes Rend. **120**, 290 [1895], **125**, 839 [1897].

Verwendet man statt des Oxyds Metallpulver, so kann dieses aus dem Oxyd durch Reduktion mit Magnesium oder Alkalimetallen hergestellt werden[1] [2] [3].

b) Zirkoncarbid, ZrC.

Das Zirkoncarbid wird aus reinem, hafniumfreiem Zirkonoxyd oder aus dem Metall in der gleichen Weise wie das Titancarbid hergestellt. Die nötige Bildungstemperatur beträgt etwa 1900° C. Zirkoncarbid ist ebenso wie Titancarbid ein graues Pulver[4].

Es ist ferner versucht worden, Zirkoncarbid durch Reduktion des Metalls bezw. von Zirkonoxyd mittels Kohlenstoff im elektrischen Lichtbogen zu erschmelzen[5] [6] [7] [8]. Danach scheinen zwei Carbide existenzfähig zu sein. Spätere Untersuchungen[9] sprechen aber wohl dafür, daß nur das einfache Zirkonmonocarbid ZrC, nicht aber das von Moissan beschriebene Carbid ZrC_2 bestehen dürfte. Agte und Moers[9] haben darauf hingewiesen, daß sich das Zirkoncarbid ZrC leicht unter Erniedrigung seines Schmelzpunktes über einen der einfachen Formel entsprechenden Kohlenstoffgehalt hinaus aufkohlt. Es dürfte sich hier um eine feste Lösung von Kohlenstoff in dem Zirkoncarbid handeln. Röntgenuntersuchungen von K. Becker haben nicht die Existenz eines höheren Carbides ergeben.

c) Hafniumcarbid, HfC.

Das Hafniumcarbid wurde aus dem zirkonfreien Hafniumoxyd in der gleichen Weise wie das Zirkoncarbid hergestellt[9]. Auch die Reaktionstemperatur, die zur Carbidbildung notwendig ist, ist etwa die gleiche, beträgt also etwa 1900—2000° C.

d) Vanadincarbid, VC.

Die Carburierung des Vanadinoxydes wird nach Moissan[10], um eine Nitridbildung zu vermeiden, zweckmäßig in Kohleröhren, die im

---

[1] O. Ruff, H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. Chem. **129**, 267 [1923].
[2] D. Lely, L. Hamburger, Ztschr. anorgan. Chem. **87**, 209 [1914].
[3] H. de Boer, J. D. Fast, Ztschr. anorgan. Chem. **187**, 177 [1930].
[4] C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule Berlin 1931.
[5] Troost, Comptes Rend. **116**, 1227 [1893].
[6] Moissan, Comptes Rend. **116**, 1222 [1893], Moissan, Lengfeld, Comptes. Rend. **122**, 651 [1896].
[7] Ruff, Martin, Ztschr. angew. Chem. **25**, 49 [1912].
[8] Wedekind, Chem. Ztg. **31**, 654 [1907], **30**, 938 [1906].
[9] C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].
[10] Moissan, Comptes Rend. **122**, 1300 [1896].

elektrischen Ofen eingesetzt werden, mittels Kohlenstoff durchgeführt. Man erhält dabei gut geschmolzene Reguli, die allerdings von Graphit durchsetzt sind.

Auch von anderer Seite ist Vanadincarbid durch Schmelzen hergestellt worden[1]). Außer nach dieser Methode kann es aber, wie die anderen beschriebenen Carbide aus dem Oxyd und Kohlenstoff, schon bei 1100° C gewonnen werden. Das am besten für die Darstellung von Carbidpulvern geeignete Oxyd ist das Sesquioxyd V_2O_3, das durch Glühen von V_2O_5 im Wasserstoffstrom erhalten wird.

e) Tantalcarbid, TaC.

Tantalcarbid bildet sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen durch Erhitzen eines Oxydkohle- oder eines Metallkohlegemisches im Wasserstoffstrom. So sollen bereits 1250° C für die Reaktion des Oxydkohlegemisches ausreichend sein[2]); es dürfte aber zweckmäßig sein, die Reaktionstemperatur auf etwa 1500—1600° C zu erhöhen, um eine vollständige Carbidbildung in einer technisch annehmbaren Zeit, etwa einer halben Stunde, zu erreichen. Die Farbe des Tantalcarbides ist dunkelbraun; sie soll davon herrühren, daß das Produkt nur schwer nitridfrei zu erhalten ist[2]). Daneben werden aber auch die Anlauffarben auf sehr dünne Oxydschichten zurückgeführt, die mit einfachen Methoden und auch röntgenographisch nicht nachweisbar sind[3]). Das Innere eines Tantalcarbiddrahtes sieht jedenfalls weißgraumetallisch aus. Das Tantalcarbid hat von den bisher beschriebenen Carbiden wohl die größte technische Anwendung, und zwar sowohl als Strahler als auch als Hartstoff gefunden.

f) Niobcarbid, NbC.

Zur Darstellung des Niobcarbides benutzt man, falls man vom Oxydkohlegemisch ausgeht, zweckmäßig das Nb_2O_3 und nicht das Nb_2O_5, ähnlich wie bei der Herstellung von Vanadincarbid[2]). Das Nb_2O_3 wird durch Glühen des höheren Oxydes im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° C hergestellt. Die Bildungstemperatur des Carbides ist etwa dieselbe wie beim Tantalcarbid. Das Niobcarbid hat eine graue Farbe; es neigt gleichfalls leicht zur Nitridbildung.

[1]) Ruff, Martin, Ztschr. angew. Chem. **25**, 49 [1912].
[2]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].
[3]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930]; Wiss. Veröffentl. d. Osram Konzerns **2**, 230 [1931].

g) Wolframcarbide, WC und W_2C.

Während die bisher beschriebenen Carbide, soweit bekannt, nur Carbide einer einzigen einfachen stöchiometrischen Zusammensetzung bilden, existieren vom Wolfram- und Molybdäncarbid mehrere Carbide. Da die Wolframcarbide in den heutigen modernen Hartmetallen eine außerordentlich große Bedeutung gefunden haben, sind sie, worauf im folgenden Rücksicht genommen wird, besonders eingehend untersucht worden.

Das erste Wolframcarbid, ein solches der Zusammensetzung W_2C, wurde bei der Reduktion von Wolframsäure durch Kohle im elektrischen Lichtbogen erhalten[1]). Als Reduktionsmittel kann statt freier Kohle auch Calciumcarbid verwendet werden. Ein anderes Wolframcarbid der Formel WC entstand gelegentlich von Versuchen zur Darstellung von Doppelcarbiden des Wolframs und Eisens[2]). Das Carbid wurde im elektrischen Ofen durch Schmelzen von Wolframsäure, Kohle und Eisen hergestellt. Das Eisen wurde mittels eines Magneten entfernt, während das Graphit durch Abschlämmen mit Wasser und Bromoform zu beseitigen ist. Beim Schmelzen von Wolfram-Kohlenstoffmischungen glaubte man ferner zwei Carbide WC und W_3C feststellen zu können, während die Existenz des Carbides W_2C fraglich erschien[3]). Nach den neueren Untersuchungen muß es jedoch als zweifelhaft gelten, ob ein Carbid mit so geringem Kohlenstoffgehalt wie das W_3C existiert.

Das WC kann auch durch Aufkohlen von Wolframmetallpulver mittels Kohlenoxyd, Methan und dergl. in einfacher Weise erhalten werden[4]). Die Existenz eines Carbides W_3C_4, das dabei gleichfalls entstehen soll, ist später widerlegt worden. Beim Sintern von Wolfram und Graphit im Kohlerohrofen in verschiedenen Mischungsverhältnissen entstehen ebenfalls Wolframcarbide. Aus röntgenographischen Untersuchungen wurde dabei auf ein Carbid der Formel WC und auf eine feste Lösung von Kohlenstoff im Wolfram, entsprechend einer Zusammensetzung W_2C geschlossen[5]). Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, daß W_2C eine wohldefinierte Verbindung ist, die nicht nur ein eigenes typisches Röntgenogramm zeigt, sondern auch definierte chemische Eigenschaften besitzt[6]). Oberhalb 2400^0 C ist ein

[1]) Moissan, Comptes Rend. **123**, 13 [1896].
[2]) Williams, Comptes Rend. **126**, 1722 [1898].
[3]) O. Ruff, Wunsch, Ztschr. anorgan. Chem. **85**, 292 [1914].
[4]) Hilpert, Ornstein, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1669 [1913].
[5]) A. Westgren, G. Phragmén, Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 27 [1926].
[6]) K. Becker, R. Hölbling, Ztschr. angew. Chem. **40**, 512 [1927].

weiteres Carbid beständig[1]). Es handelt sich um eine neue Phase im System Wolfram-Kohlenstoff, welche sich röntgenographisch oberhalb von 2400° C durch sein von den anderen Carbiden verschiedenes Röntgenogramm als selbständige definierte Krystallart nachweisen läßt[2]). Die neue Phase ist eine allotrope Modifikation des Carbides W_2C, welche als βW_2C bezeichnet wird[3]).

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß an im Naphthalindampf bei 1500—2700° C carburierten Wolframfäden aus Leitfähigkeitsmessungen und Kohlenstoffbestimmungen auf die Existenz der Carbide WC und W_2C geschlossen wird[4]).

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Wolfram ist nur gering. Sie soll kleiner als 0.12% sein[5]). Nach anderen Angaben beträgt sie maximal 0.009% C[4]), und nach Skaupy[1]) und K. Becker[2]) ist sie röntgenographisch nicht nachweisbar. Nach Sykes[6]) schließlich, der ein Zustandsdiagramm des Systems Wolfram-Kohlenstoff aufstellte, beträgt die Löslichkeit von Kohlenstoff in Wolfram bei 2400° C etwa 0.05%. An mutmaßlichen Eutektika werden von den verschiedenen Verfassern folgende angegeben:

1. 1.4%, C (2690° abs.), $W + W_3C$. (Ruff und Wunsch[5])
   1.5%, C (2745° abs.), $W + W_2C$. (Sykes[6])
2. 2.4%, C (2660° abs.), metastabil ternär, WC, $W_2C + W_3C$. (Ruff und Wunsch[5])
3. 4.5%, C (2759° abs.), W_2C + WC. (Sykes[6])).

WC zerfällt beim Schmelzen in W_2C und WC unter Kohlenstoffabgabe, wie verschiedentlich nachgewiesen worden ist[1])[2])[7]). Die Schmelze erstarrt eutektoidisch.

Das auf Grund der neueren Forschungen von Sykes[1]) gegebene Zustandsdiagramm ist in Fig. 1 gezeigt. Es sind also bei Zimmer-

[1]) F. Skaupy, Ztschr. Elektrochem. **33**, 487 [1927].
[2]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928]; Wissenschaftl. Veröffentl. d. Osrams-Konzerns **2**, 218, 221 [1931].
[3]) K. Becker, Ztschr. Phys. **51**, 481 [1928].
[4]) M. Andrews, S. Dushmann, Journ. Phys. Chem. **29**, 462 [1925].
[5]) O. Ruff, Wunsch, Ztschr. anorgan. Chem. **85**, 292 [1914].
[6]) P. W. Sykes, Trans. Americ. Soc. Steel Treat. **18**, 968 [1930].
[7]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930]; Wissenschaftl. Veröffentl. d. Osram-Konzerns **2**, 327 [1931].

temperatur nur zwei Carbide nachweisbar. Es sind dies WC und W_2C. Von dem Carbid W_2C existieren zwei allotrope Modifikationen, welche bei 2400° C einen Umwandlungspunkt zeigen. Ein drittes Carbid W_3C_2 wird von K. Becker[2]) vermutet. Sein Existenzgebiet kann jedoch nur knapp bis unterhalb des Schmelzpunktes reichen, wenn es überhaupt in fester Phase beständig ist. Im System Wolfram-Kohlenstoff lassen sich keine Schmelzen mit mehr als 41.3 Atom-% C (4.40 Gewichts-% C, dem dritten Eutektikum nach Sykes) herstellen. Es muß also angenommen werden, daß in der Nähe des Schmelzpunktes das Carbid WC unter Freiwerden von Kohlenstoff zerfällt, welcher verdampft. Ob sich dabei ein kohlenstoffärmeres Carbid W_3C_2 bildet (theoretisch 4.27% C), das seinerseits beim Abkühlen in W_2C + WC zerfällt, oder ob ein Teil des WC zu W_2C zerfällt, und dieses W_2C den noch übrig gebliebenen Anteil an WC als feste Lösung aufzunehmen vermag und dieser Mischkrystall dann beim Erkalten zerfällt, kann nicht entschieden werden[2]). Daß aber bei hoher Temperatur eine einzige primäre Krystallart zu bestehen scheint, ergibt sich daraus, daß bei elektrolytischer Tiefätzung[3]) einer solchen erkalteten Schmelze in schwacher Vergrößerung im Metallmikroskop ein grobkrystallines Gefüge erscheint (Fig. 2), während beim Ätzen des polierten Schliffes mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung und starker Vergrößerung im Metallmikroskop eine büschlige Eutektoidstruktur auftritt (Fig. 3)[2]).

Fig. . Zustandsdiagramm im System Wolfram-Kohlenstoff[1]).

Ein vorsichtiges Tempern dieser eutektoidischen Schmelzen, welche die beiden Bestandteile WC und W_2C als sehr feinnadeliges Gefüge nebeneinander enthalten, im Vakuum von 10^{-3} mm Hg auf etwa 2000° C verursacht einen Zerfall des Gefüges und das Auftreten zweier mehr oder minder grober Krystallarten. Der metallographi-

[1]) P. W. Sykes, Trans. Americ. Soc. Steel Treat. **18**, 969 [1930].

[2]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].

[3]) M. Pirani, K. Schröter, Ztschr. Metallk. **16**, 132 [1927].

schen Strukturänderung geht aber keine krystallographische Modifikationsänderung oder chemische Umwandlung parallel.

Fig. 2. Schliffbild einer Wolfram-Kohlenstoff-Schmelze mit 3.8% C. Schwache Vergrößerung 3.5. Elektrolytisch geätzt [1]).

Fig. 3. Schliffbild einer Wolfram-Kohlenstoff-Schmelze mit 3.8% C. Starke Vergrößerung 350. Mit alkalischer Ferricyankalilösung geätzt [1]).

Beim Tempern von Wolfram und Ruß ist zur Carbidbildung die Gegenwart eines Gases von bestimmtem Kohlenstoffpartialdruck erforderlich. Daher verläuft die Reaktion $2W + C \rightleftharpoons W_2C$ bezw. $W + C \rightleftharpoons WC$ je nach der Ofenart und Atmosphäre in verschiedenen Richtungen. In einem von Wasserstoff durchspülten Kohlerohrofen findet die Carbidbildung sehr leicht statt, während im Gegensatz dazu bei der Temperung in einem kohlenstoff-freien Wolframofen nur eine sehr geringe Carbidbildung eintritt.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Endprodukte angegeben, die entstehen, wenn ein stöchiometrisches Gemenge von $W + C$ bezw. $2W + C$ in verschiedenen Öfen getempert wird. Die in der Tabelle angegebenen Endprodukte sind röntgenographisch nachgewiesen [1]).

Man sieht aus den in der Tabelle angeführten Ergebnissen, daß die Gegenwart eines kohlenden Gases notwendig ist, um die Reaktion quantitativ durchzuführen. Allerdings tritt dann stets eine vollständige Aufkohlung bis zum höchsten Carbid WC ein, wie die Versuchsergebnisse beim Tempern des $2W + C$-Gemisches im Kohlerohrofen zeigen. Die kohlende Atmosphäre entsteht durch Reaktion des Wasserstoffs an dem glühenden Kohlerohr.

[1]) F. Skaupy, Ztschr. Elektrochem. **33**, 487 [1927]. K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].

Tabelle 1.
Reaktionsprodukte von W—C-Gemischen.

Ofen	Beschickung des Ofens		
	W	2W + C	W + C
Kohlerohrofen mit Wasserstoffspülung. 1400° C, Glühdauer 1 1/2 Stunden	W_2C	WC	WC
Wolframdrahtofen mit Wasserstoffspülung. 1400° C, Glühdauer 1 1/2 Stunden	W	W, wenig W_2C	W, wenig W_2C
Wolframrohrofen im Vakuum von 10^{-4} mm Hg, 1400° C, Glühdauer 1 1/2 Stunden .	—	—	W, W_2C, WC
Wolframrohrofen im Vakuum von 5.10^{-3} mm Hg. Glühdauer 8 Minuten, 2000° C	—	—	W_2C, WC u. freier C

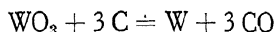
Außer nach dieser Methode kann das technisch bei der Hartmetallherstellung so überaus wichtige Wolframmonocarbid WC nach einer Anzahl von anderen Methoden hergestellt werden, die zum Teil in der später zu besprechenden Patentliteratur in Kapitel IX beschrieben sind. Sehr einfach läßt sich das WC durch Glühen der theoretischen Mengen Wolfram und Kohlenstoff im Gasgebläseofen bei Temperaturen von 1400—1500° C technisch herstellen[1]). Um einen Angriff durch den Luftsauerstoff in den äußeren Zonen der Reaktionsmasse zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die verwendeten Schamottetiegel mit Kohlenstoff auszukleiden.

Das Wolframcarbid W_2C wird gleichfalls in reiner Form durch Glühen von Wolframmetallpulver mit der erforderlichen Menge Kohlenstoff in einem mit Wasserstoff durchspülten elektrischen Ofen hergestellt, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, um ein Aufkohlen oder ein Entkohlen des Reaktionsproduktes zu vermeiden. Es wurde gefunden, daß die Reaktion zwischen 1000 und 1600° C verläuft[2]). Andere häufig verwendete Methoden zur Reinherstellung der Wolframcarbide aus Wolframmetall sind im Kapitel IV angegeben, so vor allem die Carburierung von Wolframpulver oder von Wolframdrähten mittels Kohlenwasserstoffen bei höheren Temperaturen aus der Gasphase, wobei sich je nach der Temperatur und dem Kohlenstoffpartialdruck die Carbide WC oder W_2C bilden.

Eine andere wichtige Methode zur Herstellung der Wolframcarbide ist die direkte Reduktion der Wolframsäure mit einem Überschuß von Kohlenstoff, so daß als Reaktionsprodukt ein Wolframcarbid mit

[1]) F. Skaupy, Metallkeramik, Berlin 1931.
[2]) K. Becker, R. Hölbling, Ztschr. angew. Chem. **40**, 512 [1927].

definiertem Kohlenstoffgehalt entsteht. Es ist dies die älteste Methode, die überhaupt bei der Reduktion der Wolframsäure angewendet wurde. Schon lange vor Moissan wurde sie 1786 bei dem Versuch, Wolframmetall herzustellen, von d'Elhuyar verwendet. Die Reduktion beginnt schon bei 650° C[1]). Es entstehen jedoch dann vorerst niedere Oxyde, so daß Temperaturen von mehr als 1500° anzuwenden sind, um oxydfreie Endprodukte zu erhalten. Sollen Carbide mit einem definierten Kohlenstoffgehalt hergestellt werden, dann ist zu berücksichtigen, daß die zum Ablauf der Reaktion

$$WO_3 + 3\,C \doteq W + 3\,CO$$

notwendige Kohlenstoffmenge praktisch nur 80—90% der theoretisch notwendigen Kohlenstoffmenge betragen darf, um ein reines kohlenstoff-freies Wolframmetall zu bekommen. Dieses Metall hat bei einer Reduktionstemperatur von ca. 1500° C den Vorteil einer vollkommenen Sauerstoff-Freiheit[2]).

h) Molybdäncarbide, MoC und Mo_2C.

Auch bei Molybdän-Kohlenstoffverbindungen bestehen mit großer Wahrscheinlichkeit, ebenso wie bei den Wolfram-Kohlenstoffverbindungen, zwei Carbide. Davon ist das niedrigere, Mo_2C, mit Sicherheit nachgewiesen, das zweite MoC sehr wahrscheinlich. Die Herstellung unterscheidet sich nicht wesentlich von jener des Wolframcarbides. Das Molybdäncarbid entsteht als Mo_2C im elektrischen Lichtbogen durch Reduktion von Molybdänoxyd mit Kohle[3]) oder mittels Calciumcarbid[4]). Das Molybdäncarbid MoC wurde gelegentlich von Untersuchungen über Molybdänlegierungen erhalten, z. B. durch Schmelzen von gekörntem Rohmolybdän, Aluminium und Petroleumkoks[5]). Das entstandene Aluminiumcarbid muß durch Behandlung mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd oder Carbonat entfernt werden.

Die Reinherstellung der Molybdäncarbide wird, wie bei den entsprechenden Wolframcarbiden, zweckmäßig durch Reaktion des Metalls mit Zuckerkohle oder dgl. im festen Zustand bei Temperaturen von 1300—1400° C vorgenommen.

---

[1]) Davis, Journ. Ind. Eng. Chem. **11**, 201 [1919].
[2]) F. Skaupy, Metallkeramik, Berlin 1931.
[3]) Moissan, Comptes Rend. **125**, 839 [1897].
[4]) Moissan, Comptes Rend. **120**, 1320 [1895].
[5]) Moissan, Hoffmann, Comptes Rend. **138**, 1558 [1904].

Die röntgenographisch vorgenommenen Untersuchungen[1]) des Systems Mo-C und einer Anzahl von Molybdän-Kohlenstoff-Legierungen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt zeigten eine vollkommene Analogie des Mo_2C mit dem W_2C, dagegen keinerlei krystallographische Ähnlichkeit des vermuteten hohen Carbides MoC mit dem Wolframmonocarbid WC. Im Gegensatz zu W_2C besitzt Mo_2C eine wesentliche Löslichkeit für Kohlenstoff. Auch das Molybdänmonocarbid zersetzt sich beim Schmelzen[2]) ebenso wie das entsprechende Wolframmonocarbid in ein Gemisch von MoC und Mo_2C unter Freiwerden von Kohlenstoff, wobei das MoC allerdings nicht näher identifiziert werden konnte.

B. Nitride.

1. Herstellung pulverförmiger Nitride.

Die Herstellung der Nitride der Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems kann entweder durch Glühen des Metallpulvers in einem Stickstoff- oder in einem stickstoffabspaltenden Gasstrom, z. B. Ammoniak, bei höheren Temperaturen geschehen[3]) oder auch durch Glühen eines Oxydkohlegemisches in einem Stickstoffstrom[4]). Daneben sind auch noch andere Methoden bekannt. Sie haben aber den Nachteil, daß die Herstellung reiner Nitride sich schwierig gestaltet, da meist eine Reinigungsoperation erforderlich ist. Sie sollen daher hier nicht näher behandelt werden. Das Glühen des Oxydkohlegemisches im Stickstoffstrom ist zwar infolge der Anwendung der Oxyde als Ausgangsmaterial billig, es bereitet aber in manchen Fällen, wo es auf eine große Reinheit der Produkte ankommt, Schwierigkeiten, die durch die leichte Entstehung mancher Carbide bei diesem Herstellungsverfahren bedingt sind.

Die Nitride bilden sich im allgemeinen bereits durch Glühen der Metalle im Stickstoffstrom bei Temperaturen, die wesentlich niedriger sind, als die zur Herstellung der Carbide verwendeten Temperaturen. Die Herstellung der Nitride ist daher in elektrischen Öfen, die gasdichte Porzellanrohre, z. B. die K-Masse der Staatlichen Porzellanmanufaktur, enthalten, möglich. Die beim Glühen der Metalle zur Nitridbildung in Betracht kommenden Temperaturen liegen bei etwa 1100—1200° C. Eine Beimengung des schwer zu entfernenden Carbides findet bei

[1]) A. Westgren, G. Phragmén, Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 27 [1926].
[2]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930].
[3]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].
[4]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].

entsprechenden Vorsichtsmaßregeln, z. B. bei Verwendung von kohlenstoff-freiem Stickstoff, nicht statt. Bei der gleichzeitigen Einwirkung von freiem Stickstoff und Reduktionsmitteln auf die entsprechenden Oxyde sind Temperaturen von etwa 1250° C erforderlich. Bei diesen Temperaturen tritt eine Reduktion der in Betracht kommenden Oxyde zu Metall noch nicht ein, so daß also die von Friederich und Sittig betonte starke Verwandtschaft des Stickstoffs zu den Metallen, im besonderen denen der 4. Gruppe des periodischen Systems, für die Reduktion der Oxyde wesentlich ist. Bei den Metallen der 5. Gruppe und vor allem der 6. Gruppe kann es aber leicht zu teilweisen Carbidbildungen kommen, wenn der verwendete Stickstoff nicht rein ist.

2. Die Einzelheiten der Herstellung.

a) Titannitrid, TiN.

Beim Glühen eines äquivalenten Titanoxyd-Kohlegemisches im Stickstoffstrom tritt der Kohlenstoff als Kohlenoxyd aus. Da sich das Titancarbid erst bei Temperaturen bildet, die wesentlich höher liegen als jene, bei denen die Nitridbildung eintritt, ist das erhaltene Pulver bei diesem Verfahren nahezu carbidfrei. Zwischenprodukte, wie Oxynitride, entstehen nicht. Das Nitridpulver hat im pulverförmigen Zustand eine ziemlich hellbraune Farbe; im hochgesinterten Zustand sieht es bronzegelb aus[1])[2]).

b) Zirkonnitrid, ZrN.

Die Temperatur, bei der aus einem äquivalenten Zirkondioxyd-Kohlegemisch durch Glühen im Stickstoffstrom Zirkonnitrid erhalten wird, ist etwas höher als wie beim Titannitrid. Wird das Zirkonnitrid durch Glühen des Metalls im Stickstoffstrom erzeugt, so ist wie beim Titannitrid eine Temperatur von etwa 1100° C notwendig. Das Zirkonnitrid ist ein hellgelbbraunes, in sehr reinem Zustand ein zitronengelbes Pulver[2]).

c) Hafniumnitrid, HfN.

Das Hafniumnitrid ist nach den gleichen Methoden wie das Zirkonnitrid herzustellen; es ist gleichfalls gelbbraun gefärbt.

d) Vanadinnitrid VN.

Vanadinnitrid ist besonders schwer rein durch Glühen eines Vanadinsesquioxyd-Kohlegemisches im Stickstoffstrom herzustellen, da bereits bei Temperaturen von etwa 1200° C das Nitrid bei Gegen-

[1]) O. Ruff, F. Eisner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 2250 [1908].
[2]) E. Friederich, L. Sittig, Ztsch. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].

wart von Kohlenstoff in das Carbid übergeführt wird. Zur Reindarstellung des Nitrides dürfte sich hier das Glühen des Metalls im Stickstoffstrom besonders empfehlen. Das Nitridpulver ist in reinem Zustande graubraun mit einem Schimmer ins Violette; im unreinen Zustand ist es von dunkler graubrauner Farbe ohne violetten Schimmer [1]).

e) Tantal- und Niobnitrid TaN und NbN.

Auch diese Nitride können sowohl durch Glühen eines Oxyd-Kohlegemisches oder des Metalls im Stickstoffstrom hergestellt werden. Das letztere ist besonders bei der Herstellung von Tantalnitrid zweckmäßig [1]). Da das Tantalmetall leicht sehr rein herzustellen ist, kann man infolgedessen auch leicht ein sehr reines Tantalnitrid erhalten. Durch Glühen einer Mischung von Tantalpentoxyd mit einer äquivalenten Menge Kohle im Stickstoffstrom erhält man stets ein stark durch Carbid verunreinigtes Produkt, da bereits bei Temperaturen von 1200° C die Verwandtschaft des Tantals zum Kohlenstoff so groß ist, daß das Carbid gleichzeitig mit dem Nitrid entsteht. In Übereinstimmung damit steht die Angabe, daß Tantalnitrid bereits bei der Schmelztemperatur des Stahls durch Kohlenstoff unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt wird [1]). Ein carbidfreies Tantalnitrid ist auch nicht dadurch zu erhalten, daß Natriumcarbonat oder dgl. hinzugesetzt wird, was bei der Bildung von Nitriden aus anderen Oxyden mitunter sich als günstig erwiesen hat. In vorliegendem Fall wird das Natriumcarbonat zum großen Teil unter Cyanidbildung entfernt. Ein chemisch reines Produkt ist somit nur durch Nitrierung des Metalles zu erhalten. Das Tantalnitrid bildet sich auf diesem Wege bereits bei Temperaturen von 1100° C; zur Erzielung reiner carbidfreier Produkte ist hier besonders zu beachten, daß der verwendete Stickstoff vollständig kohlenstoff-frei ist. Das Tantalnitrid hat eine bleigraue und stumpfe Farbe.

Das Niobnitrid ist dagegen aus Oxyd-Kohlemischungen durch Glühen im Stickstoffstrom wesentlich leichter in reiner Form zu erhalten. Zweckmäßig ist es, wenn man nicht vom Niobpentoxyd, sondern vom Sesquioxyd ausgeht. Dieses ist durch Reduktion der Niobsäure im Wasserstoffstrom leicht herzustellen. Tantalsäure läßt sich dagegen mittels Wasserstoff nicht zum Sesquioxyd reduzieren, so daß dieser Weg, der bei der Herstellung des Niobnitrides zum Erfolg führt [2]), bei der entsprechenden Tantalverbindung nicht anwendbar ist. Das Niobnitrid ist natürlich auch, wie die anderen Nitride, durch

---

[1]) L. Sittig, Dissert. Univ. Berlin 1922. E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].

[2]) Smith, Mass, Ztschr. anorgan. Chem. **7**, 96 [1894].

Glühen des Metalles im Stickstoffstrom herzustellen. Es besitzt eine hellgraue Farbe mit einem Schimmer ins Gelbliche.

f) Wolfram- und Molybdännitride.

Während sich die bisher beschriebenen Nitride der Metalle der 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems leicht bilden und sehr beständige Verbindungen, die bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln unzersetzt schmelzen, liefern, sind die Nitride der Metalle der 6. Gruppe des periodischen Systems, vor allem die Wolfram- und Molybdännitride, sehr unbeständige Verbindungen, die sich nicht nach dem im Vorangehenden beschriebenen relativ einfachen Verfahren herstellen lassen, und die bei hoher Temperatur wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Ein Wolframnitrid von der Zusammensetzung WN_2 entsteht in gasgefüllten Wolframdrahtglühlampen bei Temperaturen von etwa 2500^0 abs. durch Reaktion des Wolframdampfes mit dem Stickstoff der Gasfüllung [1]). Das feste Wolframmetall selbst wird von molekularem Stickstoff nicht angegriffen und löst diesen auch nicht [2]). Neuerdings ist eine Anzahl von Molybdännitriden und ein Wolframnitrid durch die Einwirkung von nascentem Stickstoff, wie er durch Ammoniakzersetzung an Wolframmetallpulver oder Molybdänmetallpulver bei höherer Temperatur entsteht, hergestellt worden [3]). Dabei konnten drei Molybdännitridphasen mit 28 Atom-%, 33 Atom-% und 50 Atom-% Stickstoff nachgewiesen werden. Im System Wolfram-Stickstoff existiert dagegen nur ein einziges Nitrid, das dem stickstoffärmsten Molybdännitrid in der Zusammensetzung entspricht. Sämtliche Verbindungen sind sehr unbeständig und können nur bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln bei Zimmertemperatur erhalten werden. Da somit ihrem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten nach die Nitride der Metalle der 6. Gruppe des periodischen Systems nicht mehr in die Gruppe der in dieser Monographie zu besprechenden hochschmelzenden Körper fallen, sollen sie hier nicht näher besprochen werden.

Es ergibt sich somit, daß nur die Metalle der 4. Gruppe und die Metalle der 5. Gruppe beständige Nitride zu bilden vermögen. Dabei ist die Affinität der Metalle der 4. Gruppe, wie Titan, Zirkon und Hafnium, zu Stickstoff größer als die Affinität des Kohlenstoffs zu

[1]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139 [1915].
[2]) C. Agte, H. Becker-Rose, G. Heyse, Ztschr. angew. Chem. **38**, 1121 [1925].
[3]) G. Hägg, Ztschr. phys. Chem. B **7**, 339 [1930].

diesen Metallen. Wesentlich kleiner ist die Affinität der Metalle der 5. Gruppe, wie Vanadin, Niob und Tantal, zum Stickstoff. In diesem Fall läßt sich der Stickstoff aus den Nitriden durch Kohlenstoff leicht verdrängen. Bei der 6. Gruppe wird dann die Affinität des Stickstoffs so klein, daß sich nur sehr unbeständige Nitridverbindungen zu bilden vermögen. Es nimmt somit die Affinität des Stickstoffs zu den Metallen von der 4. zur 5. und von da zur 6. Gruppe ab, während die Affinität des Kohlenstoffs in dieser Reihenfolge zunimmt.

C. Boride.

Herstellung der Pulver.

Die Reinherstellung der hochschmelzenden Boride der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems im pulverförmigen Zustand erfolgt zweckmäßig durch Erhitzen der reinen Metalle mit Bor in den erforderlichen Mischungsverhältnissen im Vakuum[1]). Als Ofen kommt in erster Linie ein Wolframvakuumofen in Betracht. Die erforderlichen Bildungstemperaturen der bisher nach diesem Verfahren hergestellten Boride liegen etwa bei 1800—2200° C[2]). Von den Boriden wurden auf diese Weise das Wolframborid WB und die Zirkonboride ZrB und ZrB_2 hergestellt. Beide Boride sind graue Pulver. Das Wolframborid ist dunkler als die Zirkonboride. Besser lassen sich die Boride nach dem Aufwachsverfahren herstellen, worüber im Kapitel III nähere Auskunft gegeben werden wird.

D. Reinigung der hochschmelzenden Stoffe.

Methoden zur Reinigung der hochschmelzenden Stoffe sind verschiedentlich angegeben worden[1])[3]). Sie beruhen darauf, daß die zusammengepreßten Pulver auf so hohe Temperaturen erhitzt werden, daß die gegenüber den hochschmelzenden Verbindungen wesentlich niedriger schmelzenden Verunreinigungen während dieser Hochsinterung verdampfen. Diese Methode ist im folgenden, da ihr eine universelle Bedeutung zukommt und sie überhaupt ein sehr brauchbares Mittel zur Herstellung fester und kompakter Gegenstände aus den hochschmelzenden Verbindungen ist, eingehender beschrieben.

[1]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].
[2]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule Berlin 1931.
[3]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930].

Die möglichst rein hergestellten Verbindungen werden fein gepulvert und unter Anwendung eines Druckes von 2000 kg/qcm zu Stäben von etwa 3×3×40 mm oder 5×5×40 mm gepreßt[1]). Die Carbidstäbe werden sodann in einem Graphitschiffchen im Kohlerohrofen bis auf Temperaturen zwischen 2500 und 3000° C erhitzt und etwa eine Viertelstunde auf dieser Temperatur belassen. Dichte Stäbe sind dabei jedoch nur in den seltensten Fällen zu erreichen, so daß man das Pressen unter Zerkleinerung der Stäbe zu feinstem Pulver, Neupressen unter Zugabe von noch nicht gesintertem Carbidpulver und Erhitzen in gleicher Weise wiederholen muß.

Die Nitride können natürlich aus den früher dargelegten Gründen nicht im Kohlerohrofen hochgesintert werden. Sie werden daher in einem Wolframkurzschlußofen unter Stickstoffspülung bis auf etwa 2300° C erhitzt. Zur Erzielung dichter Produkte werden dieselben Maßnahmen angewendet wie bei den Carbiden. Die Boride werden im Vakuum bei Temperaturen bis 2500° C vorgesintert. Bei den Carbid- oder Nitridstäben gewährt eine Einbettung in Carbid- bezw. Nitridpulver einen vorteilhaften Schutz gegen weitere Kohlenstoffaufnahme aus der Gasphase oder gegen Anlaufen durch Oxydation.

Sind die Stäbe durch die beschriebene Vorsinterung hinreichend verfestigt, so werden sie in eine Apparatur eingespannt, wie sie in Fig. 4 gezeigt ist. Diese ist zur Bestimmung des wahren Schmelzpunktes dieser höchstschmelzenden Verbindungen entwickelt worden[2])[3]). In dieser Apparatur werden die Stäbe im Vakuum oder in indifferenten Gasen, wie Argon, bei den Nitriden auch im Stickstoff hochgesintert. Bei den extrem hohen Temperaturen der Hochsinterung, die bis dicht unterhalb des Schmelzpunktes der Verbindungen vorgenommen wird, sind die Dampfdrucke der metallischen, oxydischen oder sonstigen möglichen Verunreinigungen wesentlich größer als die Dampfdrucke der höchstschmelzenden Verbindungen, so daß die Verunreinigungen sehr bald infolge ihrer erhöhten Verdampfung abdestillieren. Das gleiche Sinterverfahren ist übrigens neuerdings auch von anderer Seite zur Reinigung von Spektralkohle benutzt worden[4]).

[1]) Vergl. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **196**, 129 [1931].

[2]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule Berlin 1931.

[3]) C. Agte, Vortr. Ver. Deutsch. Chem. Gießen, 20. 6. 1930, Ref. Ztschr. angew. Chem. **52**, 701 [1930].

[4]) G. Heyne, Ztschr. angew. Chem. **44**, 328 [1931].

Bei der in Abb. 4 angegebenen Apparatur wird der Stab zum Hochsintern zwischen Wolframbacken, die ihrerseits mit Molybdän-

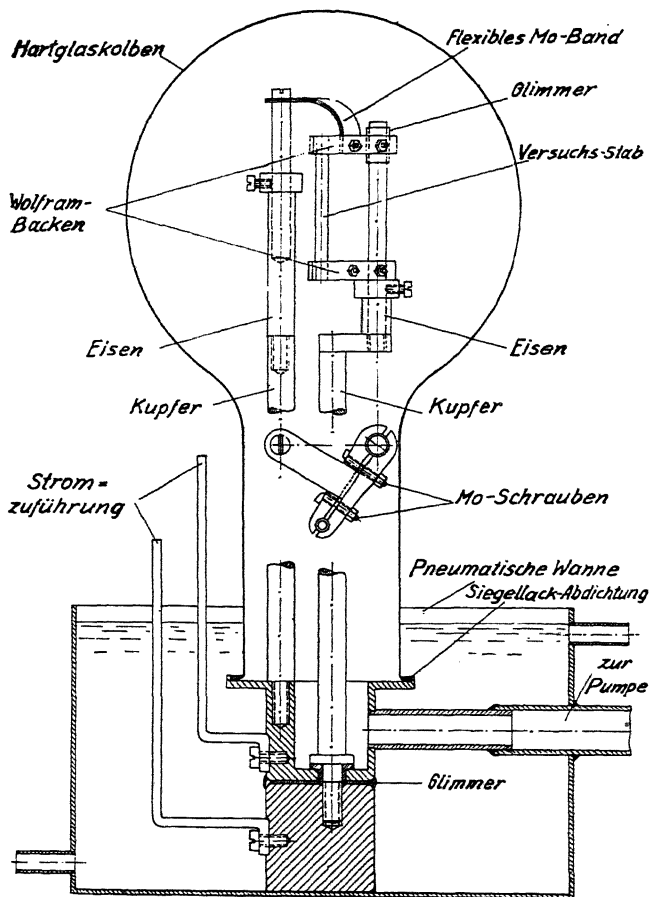



Fig. 4. Apparatur zum Hochsintern und Schmelzen von hochschmelzenden Stoffen im Vakuum oder in indifferenter Atmosphäre.

schrauben zusammengehalten werden, eingespannt. Die Wolframbacken besitzen starke Eisenzuführungen, die in massive Kupferstäbe übergehen. Diese endigen in zwei aufeinanderliegenden Kupfer-

klötzen, die gegeneinander durch eine dazwischen liegende Glimmerscheibe isoliert sind. Über die Einspannungsvorrichtung wird ein Glasrezipient gestülpt, der auf die oberste Kupferscheibe mittels Siegellack aufgedichtet wird. Der untere Teil der Apparatur nebst Hals des Rezipienten befindet sich in einer pneumatischen Wanne unter Wasser, um Undichtigkeiten durch Erwärmung der Siegelstelle zu verhindern. Die Apparatur besitzt ferner einen Anschluß, durch den sie entgast und dann mit einem Gas gefüllt werden kann.

Natürlich ist es bei der technischen Anwendung der hochschmelzenden Verbindungen nicht immer erforderlich, derartig eingehende Reinigungsoperationen, wie die hier beschriebenen, vorzunehmen. Sobald es sich aber um die Festlegung physikalischer Konstanten der Verbindungen handelt, wird eine möglichst große Reinigung wohl anzustreben sein. Zudem erscheint die Besprechung der Sintermethoden aus dem Grunde wichtig und interessant, weil die Methode der Sinterung nach metallkeramischen Gesichtspunkten durchgeführt und diese ihrerseits bei der Herstellung der Hartmetalle[1]) und bekanntlich auch in der Glühlampenindustrie bei der Verarbeitung des Wolframs eine nicht zu unterschätzende Bedeutung gewonnen hat. Es ist anzunehmen, daß die Metallkeramik auch noch für andere Zweige der Technik später weitere Anwendung finden wird[2]).

III. Methoden zur Herstellung durch Aufwachsen der beiden Verbindungskomponenten aus der Gasphase.

1. Die Methode im allgemeinen.

Das im Kapitel II beschriebene Verfahren zur Gewinnung reiner Carbide und Nitride ist die einzige Methode, um größere Mengen derselben herzustellen. Einen anderen Weg zur Herstellung reiner hochschmelzender Verbindungen in geringen Quantitäten, aber in viel kürzerer Zeit und in einer für physikalische Messungen besonders geeigneten Form bietet das „Aufwachsverfahren", das sehr eingehend von K. Moers[3]) beschrieben und auch von van Arkel angewendet worden ist. Dieses Verfahren beruht darauf, daß an einem als Träger dienenden glühenden Faden aus Wolfram oder einem anderen hochschmelzenden Stoff, wie Platin, Molybdän, Kohle usw., die Dämpfe

---

[1]) C. Agte, Vortr. Univ. Greifswald 3. 5. 1932.

[2]) F. Skaupy, Metallkeramik, Berlin 1931.

[3]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

solcher Substanzen, welche die Komponenten der hochschmelzenden Körper in Gestalt von Halogenverbindungen, Wasserstoff- oder Sauerstoffverbindungen enthalten, gleichzeitig zur Dissoziation bezw. Reaktion gebracht werden, wobei sich die gewünschten Carbide, Nitride, Boride in reiner, fester und unter bestimmten Umständen einkrystalliner Form auf dem Glühdraht niederschlagen.

Diese Methode, welche schon seit langer Zeit zur Abscheidung von reinen hochschmelzenden Metallen, wie Wolfram[1]), Molybdän[2]), Titan[3]), Zirkon[3]), Hafnium[4]), Rhenium[5]) benutzt wird, ist zum ersten Male von van Arkel[6]) zur Herstellung von Carbiden, Nitriden, Sulfiden und Seleniden des Zirkons, Titans und Tantals mit Erfolg angewendet worden. Zur Gewinnung von Zirkoncarbid wird z. B. ein Wolframfaden in einer Atmosphäre von Zirkontetrachlorid, Wasserstoff und Kohlenoxyd erhitzt, wobei sich das Zirkoncarbid in sehr reiner Form auf dem Faden niederschlägt.

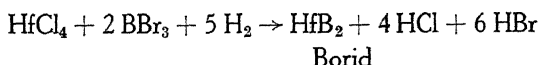
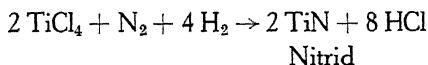
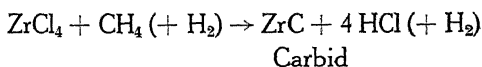
An Stelle von Kohlenoxyd können auch Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Die hierbei mögliche Abscheidung von freiem Kohlenstoff neben dem Carbid läßt sich durch Verwendung eines geringen Kohlenwasserstoffpartialdrucks vermeiden.

Die Carbide werden durch Umsetzung der Halogenverbindungen der betreffenden Metalle mit Toluoldämpfen, Methan, Acetylen und anderen Kohlenwasserstoffen hergestellt. Die Abscheidung der Nitride erfolgt entsprechend mit Hilfe von Stickstoff oder Ammoniak, die der Boride von Borbromiddämpfen.

Die Reaktionen vollziehen sich dann entsprechend etwa folgenden, als Beispielen herausgegriffenen Bruttogleichungen:

$$ZrCl_4 + CH_4 \, (+ H_2) \rightarrow \underset{\text{Carbid}}{ZrC} + 4\,HCl \, (+ H_2)$$

$$2\,TiCl_4 + N_2 + 4\,H_2 \rightarrow \underset{\text{Nitrid}}{2\,TiN} + 8\,HCl$$

$$HfCl_4 + 2\,BBr_3 + 5\,H_2 \rightarrow \underset{\text{Borid}}{HfB_2} + 4\,HCl + 6\,HBr$$

1) F. Koref, Ztschr. Elektrochem. **28**, 511 [1922]; A. E. van Arkel, Physica **3**, 76 [1923].

2) H. Fischvoigt, F. Koref, Ztschr. techn. Phys. **6**, 296 [1925].

3) A. E. van Arkel, H. de Boer, Ztschr. anorgan. Chem. **148**, 345 [1925].

4) H. de Boer, J. D. Fast, Ztschr. anorgan. Chem. **187**, 177 [1930].

5) C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **196**, 129 [1931].

6) E. van Arkel, Physica **4**, 286 [1924].

wobei über den wahren Verlauf der Reaktion nichts Sicheres gesagt werden kann. Die Gegenwart von Wasserstoff, welcher gleichzeitig als Spülgas dient, ist notwendig, um störende Nebenreaktionen zu vermeiden.

Der Vorgang ist eingehend von K. Moers[1]) untersucht. Die Fadentemperatur und das Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sind für den Ablauf der Reaktion von wesentlicher Bedeutung. Die Fadentemperatur muß stets so gewählt werden, daß sich der als Träger dienende Wolframdraht während der Reaktion auf einer oberhalb des Schmelzpunktes der Metallkomponente liegenden Temperatur befindet, und die Partialdrucke der Reaktionsteilnehmer müssen so eingestellt werden, daß der die Metallkomponente der hochschmelzenden Verbindung liefernde Halogeniddampf eine größere Konzentration als der die Kohlenstoff-, Stickstoff- bezw. Borkomponente enthaltende Dampf besitzt. Dadurch wird erreicht, daß einerseits die Metallkomponente nicht als solche auf dem Faden zur Abscheidung gelangen kann, andererseits die andere Komponente überwiegende Mengen Metallhalogeniddampf vorfindet, so daß sich kein elementarer Kohlenstoff oder Bor niederschlagen kann. Die Innehaltung dieser Regeln bietet eine ausreichende Sicherheit für eine Abscheidung der Verbindungen in reiner Form. In den Fällen, wo die Schmelzpunkte der Metallkomponenten sehr hoch liegen, wie beim Wolfram und Tantal, gelingt das unmittelbare Niederschlagen von Verbindungen nur unvollkommen oder überhaupt nicht.

Die Gegenwart von Wasserstoff erleichtert infolge seines Reduktionsvermögens das Zustandekommen der Reaktion am glühenden Faden in hohem Maße. Die Zerfalltemperaturen der Halogenverbindungen werden dadurch sehr herabgesetzt. Sie liegen meist sogar noch tiefer, als wenn ohne Wasserstoff im Vakuum bezw. bei vermindertem Druck gearbeitet wird.

Für die Temperatur, die zur Einleitung der Reaktion am glühenden Faden erforderlich ist, ist schließlich noch die Dicke des als Träger verwendeten Drahtes von Bedeutung. Je dünner der Faden ist, um so leichter kommt die Reaktion in Gang. Dickenunterschiede von 0.05 gegen etwa 1 mm machen sich deutlich bemerkbar. Die bekannte Aktivierungsbegünstigung chemischer Reaktionen durch gekrümmte Flächen läßt sich auch hier beobachten. Kantige Ansätze an den als Träger verwendeten Wolframeinkrystalldrähten begünstigen den Ablauf der Reaktionen häufig recht merklich. Die vielfach beobachtete

---

[1]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

Erscheinung, daß bei einkrystallinem Wachstum mit zunehmender Dicke ein übermäßiges Kantenwachstum eintritt, dürfte neben der an den Kanten verstärkten Materialzufuhr auf die reaktionsfördernde Wirkung so stark gekrümmter Oberflächen, wie sie die Krystallkanten darstellen, zurückzuführen sein.

Für die Abscheidung der festen Phase, im besonderen für ihre Form, ist es nicht gleichgültig, ob der glühende Draht horizontal oder vertikal ausgespannt ist, ob er während der Reaktion sich in Ruhe befindet oder um seine Achse gedreht wird. Allgemein dürfte man die gleichmäßigste Aufwachsung erhalten, wenn der Glühdraht während der Reaktion in horizontaler Lage um seine Achse gedreht wird.

Die Stärke der Bewachsung reguliert sich durch den Aufwachsprozeß in bekannter Weise so, daß, abgesehen von den Enden, überall sich eine nahezu gleichmäßige Dicke längs des ganzen Fadens einstellt.

Die Geschwindigkeit der Bewachsung ist bei den einzelnen Reaktionen verschieden. Hohe Fadentemperatur wirkt im allgemeinen günstig. Um einen Draht vom Durchmesser 0.05 mm auf etwa Durchmesser 0.35 mm anwachsen zu lassen, werden Zeiten, die zwischen 2 und etwa 30 Minuten schwanken, gebraucht. Ein Beispiel für eine sehr schnelle Anwachsung ist das Zirkoncarbid und Hafniumcarbid.

Je tiefer die Fadentemperatur gewählt wird, um so feinkrystallinischer ist die Abscheidung. Meist bilden sich lose zusammenhängende Krystallhaufwerke; ihr Gefüge ist locker und porös. Mit steigender Temperatur ändert sich das Bild. Je höher die Fadentemperatur ist, um so größere Krystalle entstehen. Bei nahezu konstant gehaltener hoher Fadentemperatur scheidet sich eine aus mehr oder weniger großen Krystallen bestehende, fest haftende Schicht auf dem Faden ab. Die Bewachsung verläuft dabei unter Bildung eines durchaus gleichmäßigen Querschnittes.

Bei mittleren Fadentemperaturen übt die Struktur des als Träger dienenden Drahtes keinen oder nur geringfügigen Einfluß auf die Abscheidungsform des Aufwachsproduktes aus. Die Abscheidung erfolgt polykrystallin, gleichgültig, ob der als Träger verwendete Draht selbst polykrystallin oder einkrystallin ist. Wird dieser jedoch extrem hoch erhitzt, so findet eine sehr intensive Beeinflussung der Struktur des Aufwachsproduktes statt. Bei Verwendung von Einkrystall- oder Langkrystallfäden und konstant gehaltener Temperatur wird erreicht, daß die Aufwachsung völlig einkrystallin

wird[1]). Es ist so gelungen, von den meisten einheitlichen Verbindungen Einkrystallaufwachsungen mit wohlausgebildeten Flächen und Kanten zu erhalten.

Für die Abscheidungsform ist die Gegenwart von reaktionsfähigen Fremdgasen von Einfluß. Schon Spuren von Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxyd bewirken eine starke Veränderung des Aufwachshabitus, indem lange spießige oder knollige Krystalle vom Draht aus in den Raum hineinwachsen. Bewachsungen dieser Art sind locker und leicht brüchig, während die einkrystallinen Überzüge sich durch große Dichtigkeit und relativ große Festigkeit auszeichnen.

Streng genommen sind die einkrystallinen Überzüge nur ein Aggregat von lauter parallel gelagerten Einkrystallplättchen, d. h. sie dürften pseudoeinkrystallin sein. Es liegt ein sogenanntes Schuppenwachstum vor, denn die Aufwachsungen folgen den Krümmungen der als Unterlage dienenden Einkrystalle. Selbst große Unterschiede im Gitterparameter, in der Art der Krystallgitter, wie auch teilweise sogar das abweichende Krystallsystem, sind kein Hindernis für das Niederschlagen als „Pseudo"-Einkrystall, so lange bei genügend hohen Temperaturen gearbeitet wird[1]).

2. Ergebnisse.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse und die Abscheidungsbedingungen einiger Carbide, Nitride und Boride bei der Abscheidung auf einer Wolframseele nach K. Moers[1]) angegeben. In der 3. Spalte der Tabelle ist die Temperatur der Wolframseele, in der 5. und 7. Spalte die Temperatur angegeben, die dem günstigsten Dampfdruck der Metallhalogenverbindung bezw. dem Kohlenwasserstoff oder dem Borbromid entspricht. Bei den Carbiden und Nitriden entstehen die schon im Kapitel II näher beschriebenen binären Verbindungen. Die Zusammensetzung der Boride ist meist unbekannt.

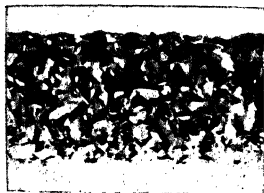



Fig. 5. Polykrystalline Aufwachsung von Zirkoncarbid. Vergrößerung 30.

Fig. 6. Einkrystalline Aufwachsung von Zirkoncarbid. Vergrößerung 30.

[1]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

Tabelle 2.

Aufwachsprodukt	Formel	Günstigste Fadentemp. in ° C abs.	Ausgangsmaterial für			
			Metall-komp.	Einstell-temp. ° C	Metalloid-komp.	Einstell-temp. ° C
I. Carbide:						
a) Zirkoncarbid	ZrC	2000—2700	$ZrCl_4$	300—350	C_7H_8	—15
b) Hafniumcarbid	HfC	2400—2800	$HfCl_4$	300—350	C_7H_8	—15
c) Titancarbid...	TiC	1600—2000	$TiCl_4$	+20	C_7H_8	—15
d) Vanadincarbid	VC	1800—2300	VCl_4	+50	C_7H_8	—15
II. Nitride:						
e) Zirkonnitrid ..	ZrN	2300—2800	$ZrCl_4$	300—350	75% N_2 + 25% H_2	
		2800—3000	$ZrCl_4$	300—350	N_2	
f) Titannitrid ...	TiN	1400—2000	$TiCl_4$	+20	75% N_2 + 25% H_2	
g) Vanadinnitrid	VN	1400—1600	VCl_4	+20	75% N_2 + 25% H_2	
h) Tantalnitrid ..	TaN	2400—2600	$TaCl_5$	250—350	N_2	
III. Boride:						
i) Zirkonborid ..		2000—2800	$ZrCl_4$	300—350	BBr_3	+20
k) Hafniumborid		2200—3000	$HfCl_4$	300—350	BBr_3	+20
l) Vanadinborid		1200—1600	VCl_4	+20	BBr_3	+20
m) Wolfram- und Tantalborid		1600—2000	WCl_6 $TaCl_5$	250—350	BBr_3	+20
n) Titanborid ...		1400—1600	$TiCl_4$	+20	BBr_3	+20

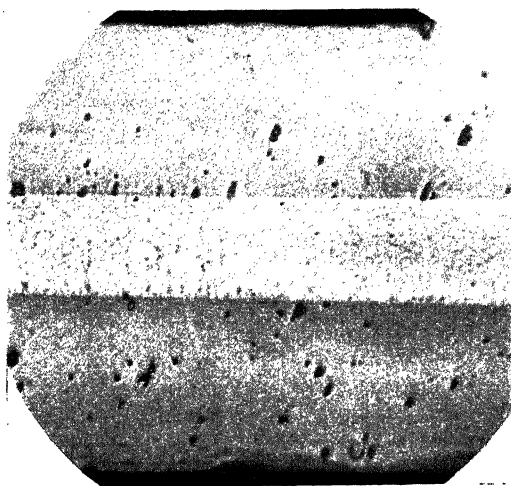



Fig. 7. Schliffbild einer einkrystallinen Aufwachsung von Zirkoncarbid. Vergrößerung 270.

In den im weiteren angeführten Fig. 5—16 sind eine Anzahl von Schliffbildern bezw. Aufsichtsaufnahmen der so hergestellten Carbid-, Nitrid- oder Boriddrähte oder Wendeln gezeigt[1]).

Fig. 8. Wickelkrystalline Bewachsung von Zirkoncarbid. Vergrößerung 21.

Fig. 9. Spiralkrystalline Bewachsung von Zirkoncarbid. Vergrößerung 21.

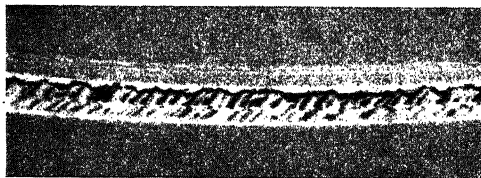



Fig. 10. Einkrystalliner Aufwachsdraht von Hafniumcarbid. Vergrößerung 21.

Die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Verbindungen ist gleichfalls von K. Moers[1]) eingehend untersucht worden, jedoch gelingt

[1]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

die Gewinnung von Abscheidungen, welche aus mehreren Verbindungen bestehen, nur in einzelnen Fällen. Selbst unter Innehaltung

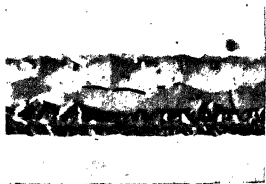



Fig. 11. Einkrystalliner Aufwachsdraht von Titancarbid. Vergrößerung 30.

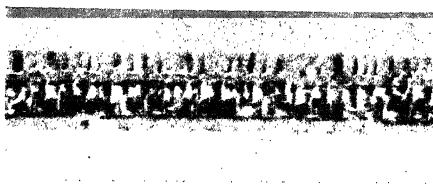



Fig. 12. Einkrystalliner Aufwachsdraht von Zirkonnitrid. Vergrößerung 30.

Fig. 13. Aufwachsdraht von Zirkonnitrid mit großen kantigen Krystallen innerhalb der Aufwachsschicht. Vergrößerung 30.

Fig. 14. Einkrystalliner Aufwachsdraht von Titannitrid. Vergrößerung 50.

Fig. 15. Einkrystalliner Aufwachsdraht von Vanadinnitrid. Vergrößerung 20.

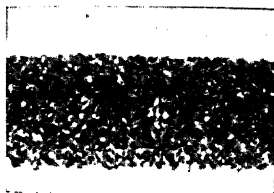
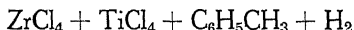



Fig. 16. Vielkrystalliner Aufwachsdraht von Hafniumborid. Vergrößerung 30.

der günstigen Versuchsverbindungen für die Abscheidung jeder der beiden Verbindungen schlägt sich meist nur eine auf dem Faden

nieder. Es ergibt sich in der Regel, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der Abscheidung der festen Phase die ausschlaggebende Rolle spielt, und, falls der Unterschied in den Geschwindigkeiten der beiden Abscheidungsvorgänge für sich allein erheblich ist, eine völlige Unterdrückung der langsam verlaufenden Reaktion erfolgt. Man kann so eine Stufenleiter der Fadenreaktionen bezüglich ihrer Geschwindigkeit für einen engen Temperaturbereich aufstellen. Mit der Höhe der Fadentemperatur ist natürlich auch ein Wechsel in der Reihenfolge möglich. Einige Beispiele mögen diese Feststellung nach K. Moers[1]) veranschaulichen.

Wird ein Reaktionsgemisch von der Zusammensetzung:

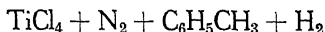
$$ZrCl_4 + TiCl_4 + C_6H_5CH_3 + H_2$$

am glühenden Faden zur Reaktion gebracht, wobei $ZrCl_4$ und $TiCl_4$ in ungefähr gleicher Konzentration angewendet werden, so schlägt sich statt eines Gemisches von ZrC und TiC innerhalb eines gewissen größeren Temperaturbereiches nur das Zirkoncarbid ab. Die langsam verlaufene Bildung von Titancarbid wird völlig unterdrückt.

Bei einem Gemische der Zusammensetzung:

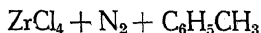
$$TaCl_5 + ZrCl_4 + C_6H_5CH_3 + H_2$$

wird bei niederen Temperaturen (900—1500° C) nur Tantalmetall als Überzug erhalten, da die Geschwindigkeit der Reduktion des $TaCl_5$ zum Metall selbst noch die Geschwindigkeit der ZrC-Bildung übertrifft. Die ZrC-Bildung ist also träger als die Ta-Bildung, aber lebhafter als die TiC-Bildung.

Andererseits ergibt ein Gemisch der Zusammensetzung:

$$TiCl_4 + N_2 + C_6H_5CH_3 + H_2$$

innerhalb gewisser Temperaturgrenzen nur eine Abscheidung von Titannitrid, während die TiC-Bildung völlig ausfällt.

In ähnlicher Weise läßt sich aus einem Gemisch von

$$ZrCl_4 + N_2 + C_6H_5CH_3$$

in Gegenwart von Wasserstoff nur das Nitrid als Aufwachsprodukt gewinnen, während beim Fehlen desselben sich lediglich das Carbid niederschlägt.

Nur in den Fällen, wo bei Innehaltung bestimmter Temperaturgrenzen eine annähernde Übereinstimmung in der Geschwindigkeit der am Faden stattfindenden Reaktionen vorhanden ist, lassen sich Gemische hochschmelzender Verbindungen niederschlagen.

---

[1]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

IV. Methoden zur Herstellung von Carbiden durch Aufkohlen eines Metalles aus der Gasphase.

Im vorigen Kapitel war erwähnt worden, daß gerade bei den Carbiden hochschmelzender Metalle, wie vor allem Wolfram, Tantal und Hafnium, die Abscheidung des Carbides aus der Gasphase auf Schwierigkeiten stößt, da die Zersetzung der Metallhalogenverbindung bei den zur Verwendung kommenden hohen Temperaturen wesentlich schneller vor sich geht als die Carbidbildung. Es muß daher eine Aufkohlung von Metallen und im besonderen bei der Herstellung von Carbiddrähten gerade bei den hochschmelzenden Metallen ein Verfahren angewendet werden, daß für den Fall des Wolframcarbides und Tantalcarbides sehr eingehend untersucht ist. Es handelt sich hierbei um die sehr einfache Reaktion

Metall + Kohlenwasserstoff = Metallcarbid + Wasserstoff

bei höherer Temperatur. Selbstverständlich muß beim Verlauf der Reaktion darauf geachtet werden, daß der Partialdruck des Kohlenwasserstoffes nicht so hoch wird, daß neben der Carbidbildung freier graphitischer Kohlenstoff zur Abscheidung kommt, sondern daß der Kohlenstoffpartialdruck nur so groß ist, daß die Menge des freiwerdenden Kohlenstoffs sofort wieder als Carbidkohlenstoff gebunden wird.

Die ersten Versuche[1]) dieser Art wurden im Fall des Tantalcarbides schon 1905 zum Zweck der Herstellung eines hochschmelzenden Leuchtkörpermaterials im Glühlampenwerk von Siemens & Halske, bei Wolframcarbid zum gleichen Zweck von F. Skaupy 1908[2]) durchgeführt. Die dem eigentlichen Vorgang zugrunde liegenden Bedingungen wurden erst wesentlich später geklärt[3])[4]).

a) Tantalcarbid, TaC.

Relativ einfach ist der Vorgang beim Aufkohlen eines Metalles, das nur ein einziges Carbid zu bilden vermag, wie z. B. des Tantals. Hier genügt es, die Mindestkonzentration eines Kohlenwasserstoffs und eines indifferenten Spülgases bei einer gegebenen Temperatur

[1]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].

[2]) F. Skaupy, Ztschr. Elektrochem. **33**, 487 [1927].

[3]) M. Andrews, S. Dushman, Journ. Phys. Chem. **29**, 462 [1925].

[4]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].

festzustellen, bei welcher gerade sich das Carbid noch zu bilden vermag, um einen Anhaltspunkt über die Bildungsbedingungen des Carbids zu haben. Nach den Untersuchungen von K. Becker und H. Ewest[1]) sind diese Bedingungen in Tabelle 3 bei der Aufkohlung von Tantaldrähten wiedergegeben.

Tabelle 3.

Temp. ° C abs.	Zur Carbidbildung notwendige		
	% CH_4 in H_2	% CH_4 in einem Gemisch von 75% N_2 und 25% H_2	% C_2H_2 in H_2
2300	$^1/_8$—$^1/_4$	$^1/_8$—$^1/_4$	$^1/_{16}$—$^1/_8$
2510	$^1/_8$—$^1/_4$	$^1/_8$—$^1/_4$	$^1/_{16}$—$^1/_8$
2770	$^1/_8$—$^1/_4$	$^1/_4$—$^1/_2$	$^1/_{16}$—$^1/_8$
3180	$^1/_4$—$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_8$—$^1/_4$

Das Ende der Reaktion kann durch die Konstanz des elektrischen Widerstandes der Drähte festgestellt werden, da das Tantalcarbid einen wesentlich höheren elektrischen Widerstand hat als das Tantalmetall. Die Geschwindigkeit des Aufkohlens hängt weitgehend vom Drahtdurchmesser ab. Bei 2650° abs. z. B. ist bei Drähten von 0.1 mm Durchmesser die Reaktion nach 10—15 Minuten beendet, bei Drähten von 0.3 mm Durchmesser nach 30—45 Minuten und bei Drähten von 0.9 mm Durchmesser nach etwa 3 Stunden.

b) Hafniumcarbid, HfC.

Infolge seines hohen Schmelzpunktes kann das Hafnium gleichfalls aus der Gasphase aufgekohlt werden, wobei das Carbid HfC entsteht. Für diesen Zweck brauchbare Hafniumdrähte werden nach dem Verfahren von van Arkel und de Boer[2]) oder de Boer und Fast[3]) hergestellt. Die Aufkohlung geschieht ganz analog jener des Tantals[4]).

c) Wolframcarbide, WC und W_2C.

Etwas verwickelter verläuft der Aufkohlungsvorgang im System Metall-Kohlenstoff, wo mehrere Carbide vorhanden sind.

[1]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. tech. Phys. **11**, 148, 216, [1930].
[2]) A. E. van Arkel, H. de Boer, Ztschr. anorgan. Chem. **148**, 345 [1925].
[3]) H. de Boer, J. D. Fast, Ztschr. anorgan. Chem. **187**, 177 [1930].
[4]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

α) Aufkohlen von Wolframpulver aus der Gasphase.

Beim Überleiten von Kohlenoxyd über Wolframpulver findet zwischen 800 und 1000° C bei mehrstündiger Glühdauer eine Kohlenstoffaufnahme statt, die bei 860° C dem Wolframmonocarbid WC entspricht[1]). Bei Verwendung von Methan an Stelle von Kohlenoxyd entsteht das Monocarbid schon bei 800°. Eine Erhöhung der Glühtemperatur bedingt eine höhere Kohlenstoffaufnahme, die jedoch nicht, wie Hilpert und Orenstein vermuten, auf die Bildung eines höheren Carbides, sondern nach unseren jetzigen Erfahrungen lediglich auf die Abscheidung von freiem Kohlenstoff zurückzuführen ist.

Von der Aufkohlung des Wolframpulvers aus der Gasphase machen eine Anzahl technischer Verfahren bei der Herstellung des Wolframmonocarbids Gebrauch. So wird ein definiertes Carbid mit 6.2% Kohlenstoff durch Erhitzen von Wolframpulver in einem Strom von Leuchtgas oder einem Gemisch von Wasserstoff und Benzoldampf bei 1050° C hergestellt. An Stelle von Leuchtgas kann auch reines Kohlenoxyd bei 1000° verwendet werden[2]). Über weitere Methoden zur Aufkohlung von Wolframpulver aus der Gasphase vergl. die Patentliteratur im Kapitel IX.

β) Aufkohlen von Wolframdrähten aus der Gasphase.

Die Aufkohlung von Wolframdrähten aus der Gasphase ist besonders eingehend von K. Becker untersucht worden[3]).

Becker brannte in einem gasdicht geschlossenen Zylinder einen Wolframdraht von 60—300 μ Dmr. in Wasserstoff oder in einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch (75% $N_2 + 25\%$ H_2) mit einer bestimmten Methan- oder Benzolkonzentration bei einer bestimmten Temperatur. Dabei zeigt sich, daß bei etwa 975° C die Kohlenstoffaufnahme durch den Draht beginnt; bei dieser Temperatur schreitet sie allerdings noch mit sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit fort.

Tabelle 4 zeigt die mit steigender Temperatur bei einstündiger Glühdauer zunehmende Carburierung eines 300 μ dicken W-Drahtes, der in einem mit Benzoldampf beladenen Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch brannte, wobei die C_6H_6-Konzentration unterhalb der Graphitabscheidungsgrenze bleibt. Bei sämtlichen in der Tabelle angeführten Versuchen ist die Benzolkonzentration dieselbe. In der ersten Reihe ist die Temperatur in ° C angegeben. In der zweiten

---

[1]) Hilpert, Orenstein, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1669 [1913].

[2]) F. Skaupy, Metallkeramik, Verlag Chemie Berlin 1930.

[3]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].

Reihe ist der nach dem Debye-Scherrer-Verfahren gewonnene Röntgenbefund der Oberfläche, in der dritten Reihe der Röntgenbefund des gepulverten Drahtes angegeben. Die vierte Reihe enthält das metallographische Ergebnis. Der Röntgenbefund der Oberfläche bezieht sich auf eine Schicht von etwa höchstens 2 μ[1]). Der Röntgenbefund des gepulverten Drahtes dagegen bezieht sich auf sämtliche vorhandenen Phasen, soweit ihre Konzentration oberhalb der röntgenographischen Nachweisbarkeitsgrenze liegt. Beim Wolfram und seinen Carbiden ist sie rund 2%. Die röntgenographische Untersuchung vermag in solchen Fällen wohl als einzige Methode die vorhandenen Phasen einwandfrei nachzuweisen.

Tabelle 4.

Temp. °C	Röntgenbefund der Oberfläche	Röntgenbefund des gepulverten Drahtes	Schliff
975	WC, W	W (WC zu wenig vorhanden, um in diesem Falle sichtbar zu sein)	Zone von 1 μ
1300	WC	W mit Spuren von WC	Zone von 6 μ
1555	WC	W, W_2C, WC	1. äußere Zone 5—8 μ 2. innere Zone 20—30 μ
1975	WC	W, W_2C, WC	1. äußere Zone 5—8 μ 2. innere Zone 30—40 μ
2200	WC	W, W_2C, WC	undeutliche Zonenbildung, verschiedene Krystallarten
2440	βW_2C	W_2C	vollständig durchcarburiert, eine einzige Krystallart

Um mit definierten bekannten und leicht berechenbaren Kohlenstoffkonzentrationen im Spülgas arbeiten zu können, hat Becker weitere Carburierungsversuche mit einem Methan-Wasserstoff-Gemisch vorgenommen. Als Reagenz auf die Carbidbildung bezw. auf die Endcarburierung des Drahtes ist wieder die Widerstandsänderung des Drahtes verwendet.

In Tabelle 5 ist, wie bei den entsprechenden Tantalcarbidversuchen (vergl. Tabelle 3), die Mindestkonzentration von Methan in Wasserstoff angegeben, bei welcher bei einer gegebenen Temperatur die

[1]) Über die Eindringungstiefe von monochromatischen Röntgenstrahlen bei Metalluntersuchungen vgl. K. Becker, Maschinenbau 9, 193 [1930].

Reaktion $W + CH_4 \rightleftharpoons WC + 2H_2$ bezw. $2W + CH_4 \rightleftharpoons W_2C + 2H_2$ von links nach rechts verläuft. Die entstehende Phase ist wie vorher röntgenographisch nachgewiesen.

Tabelle 5.

% CH_4 in H_2	Temp. in °C	Niedergeschl. Carbid	% CH_4 in H_2	Niedergeschl. Carbid Temp. °C	
1.25	2870		0.05>CCH_4>0	1850	
1.20	2650	β-W_2C	0.05>CCH_4>0	1745	
1.00	2490		0.05>CCH_4>0	1625	
1.00	2415		0	1515	WC
0.80	2300		0	1405	
0.69	2245		0	1295	
0.35	2075	α-W_2C			
0.32	2040				
0.22	1970				
0.15	1905				

Das Ergebnis ist graphisch in Fig. 17 dargestellt. Der Knickpunkt bei 2400° entspricht dem Umwandlungspunkt von α-W_2C in β-W_2C.

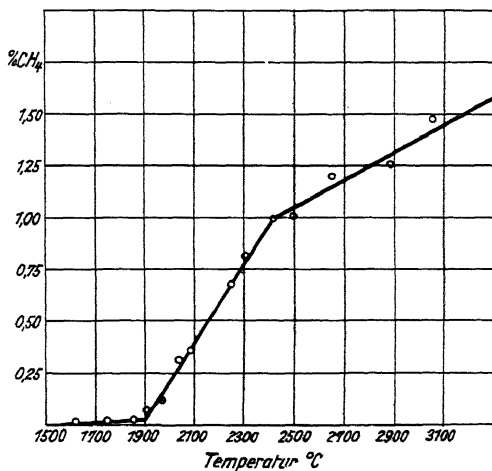



Fig. 17. Grenzkonzentration von Methan in Wasserstoff, bei welcher ein aufgekohlter Wolframdraht nicht mehr entkohlt wird.

Tabelle 6 zeigt, daß in einem gewissen Temperaturbereich die Oberfläche des Carbiddrahtes von der Kohlenstoffkonzentration des Spülgases abhängig ist. Bei sehr hoher C-Konzentration, wie sie durch Niederschlagen einer Graphitschicht auf dem Draht erreicht werden kann, bleibt WC bis 2400° C beständig.

Tabelle 6.

Temperatur ° C	% HC_4 in H_2	Röntgenbefund	
		des gepulverten Drahtes	der Oberfläche
2175	1	W_2C	W_2C
	3	WC, W_2C	WC
2250	1	W_2C	W_2C
	3	W_2C, WC	WC

Tabelle 7.

Vollständige Carburierung eines Wolframdrahtes:

Temp. ° C	Zeit in sec.	% HC_4 in H_2
2175	30	1
	12	3
2250	20	1
	15	2

Die Zeit, welche notwendig ist, um einen Wolframdraht vollständig durchzucarburieren, hängt von der Kohlenstoffkonzentration des Spülgases und von der Temperatur ab, wie Tabelle 7 zeigt.

In Tabelle 8 ist schließlich das Ergebnis einer Anzahl von Versuchen angegeben, bei welchen nach 5 Minuten langem Brennen des Drahtes in verschiedenen Methankonzentrationen bei 2600° die Oberfläche des rasch abgekühlten Drahtes einerseits und der gepulverte Draht andererseits untersucht wurden.

Tabelle 8.

% CH_4 in H_2	Oberfläche eines W-Drahtes von 150 μ Dmr. nach raschem Abkühlen	Gepulverter Draht
1	β-W_2C + W	α-W_2C + W
2	β-W_2C + W	α-W_2C + Spuren W
3	β-W_2C + W	W_2C

In allen Fällen ist das β-W_2C an der Oberfläche nachzuweisen; im gepulverten Draht dagegen wird das α-W_2C festgestellt. Die Analysen solcher Drähte ergaben stets einen Kohlenstoffgehalt, dessen Mittelwert bei etwa 3.16 liegt, also der Zusammensetzung W_2C entspricht.

Etwas anders als vielkrystalline Wolframdrähte verhalten sich Einkrystalldrähte bei der Kohlenstoffaufnahme aus der Gasphase. Wolframeinkrystalldrähte zeigen erst von 1300° an eine oberflächliche Carbidschicht, wenn sie unter denselben Bedingungen gebrannt werden, wie die in Tabelle 4 angeführten Vielkrystalldrähte. Mit steigender Temperatur nimmt dann die Dicke der Carbidzone rasch zu. Bis zur vollständigen Durchcarburierung bleibt der Wolframkern als Einkrystall erhalten, wie durch Laue-Aufnahmen nachgewiesen wurde[1]). Das Ergebnis steht im Einklang mit einem anderen[2]), wonach beim Einbetten von Wolframstäben in Ruß die Wolframeinkrystallstäbe erst bei viel höherer Temperatur eine beginnende Carbidbildung zeigen als Vielkrystallstäbe.

Wie bereits erwähnt, ist die Carburierungsmethode mit Vorteil nur bei der Aufkohlung von Wolfram, Hafnium oder Tantal zu verwenden. Bei den anderen in Betracht kommenden Metallen ist der Schmelzpunkt so tief, daß bei den erforderlichen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit so gering ist, daß bis zur vollständigen Durchcarburierung dickerer Drähte sehr große Zeiten gebraucht werden. Daß aber die Methode auch bei anderen Metallen, wie z. B. bei Molybdän oder Zirkon möglich ist, haben weitere Versuche ergeben[3])[4]). Neue Gesichtspunkte haben sich hierbei jedoch nicht ergeben.

V. Chemische Eigenschaften der hochschmelzenden Hartstoffe.

Die chemischen Eigenschaften der Carbide bei Zimmertemperatur sind bereits eingehend von O. Hönigschmid[5]) beschrieben. E. Friederich und L. Sittig[6]) haben dann neben den chemischen Eigenschaften der Carbide auch die der Nitride[7]) untersucht. Die der

[1]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].
[2]) W. Geiß, J. A. M. van Liempt, Ztschr. Metallk. **16**, 317 [1924].
[3]) Westgren, Phragmén, Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 27 [1927].
[4]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].
[5]) O. Hönigschmid, Carbide und Silicide, Halle 1914.
[6]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].
[7]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].

Boride sind von C. Agte und K. Moers[1]) kurz erwähnt worden. Die Carbide zeichnen sich im allgemeinen durch eine sehr große Reaktionsträgheit gegenüber Säuren und Alkalien aus. Sie werden nur von den stärksten oxydierenden Säuren sowie von alkalischen oxydierenden Schmelzen angegriffen. Von heißem Königswasser werden die Carbide der 4. Gruppe relativ rasch, jene der 5. Gruppe weniger stark, und jene der 6. Gruppe am schwächsten angegriffen. Bei höherer Temperatur sind die Carbide der 4. Gruppe gegen einen Angriff durch Luft am beständigsten, während die Carbide der 6. Gruppe am leichtesten oxydiert werden. So wird das Molybdäncarbid von Sauerstoff schon bei etwa 500°, das Wolframcarbid bei etwa 700°, das Tantalcarbid bei etwa 800° angegriffen, während die Carbide der 4. Gruppe bei diesen Temperaturen noch keinerlei Oxydation zeigen. Dagegen sind Titancarbid und Zirkoncarbid bei Temperaturen von 1500° aufwärts gegen Stickstoff sehr empfindlich, indem sich unter Entkohlung Titannitrid und Zirkonnitrid bildet, während die Carbide der 5. Gruppe, im besonderen das Tantalcarbid, erst in der Nähe des Schmelzpunktes von reinem Stickstoff entkohlt werden. Die Carbide der 6. Gruppe sind selbstverständlich bis zu ihrem Schmelzpunkt gegen Stickstoff beständig, da sie ja überhaupt keine beständigen Nitride bilden. Wasserdampf wirkt in der Hitze ähnlich wie Sauerstoff. Wasserstoff zersetzt bei höheren Temperaturen — über 1500° C — die Carbide, wobei in diesem Fall die größte Reaktionsfähigkeit die Wolframcarbide, die kleinste Reaktionsfähigkeit die Carbide der 4. Gruppe zeigen. Voraussetzung hierbei ist allerdings, daß der Wasserstoff vollkommen stickstoff-frei ist, da selbst sehr geringe Verunreinigungen von Stickstoff im Wasserstoff eine Nitridbildung bei den Carbiden der 4. Gruppe bedingen. Gegen chlorierende Agentien sind die Carbide bei höherer Temperatur sehr empfindlich unter Bildung der entsprechenden Chloride bezw. bei Gegenwart von Sauerstoff oder Schwefel der entsprechenden Oxyd- bezw. Sulfochloride. Bei den Wolframcarbiden ist von Interesse, daß das WC gegenüber Chlor, z. B. bei einer Temperatur von 300—400° C, eine außerordentlich kleine, das W_2C dagegen bei dieser Temperatur eine außerordentlich starke Reaktionsfähigkeit zeigt[2]). Bis auf das Molybdäncarbid und das Wolframmonocarbid schmelzen die hier besprochenen Carbide in einer indifferenten Atmosphäre oder im Vakuum unzersetzt. Da die Metalle der 6. Gruppe gegenüber Kohlenstoff eine größere Affinität haben als die Metalle

---

[1]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**. 233, [1931].
[2]) K. Becker, R. Hölbling, Ztschr. angew. Chem. **40**, 512 [1927].

der 5. Gruppe und diese wieder eine größere Affinität als die Metalle der 4. Gruppe, wird z. B. das Tantalcarbid von Wolfram bei Temperaturen oberhalb 2500° abs. entkohlt. So läßt sich Wolfram nicht im Tantalcarbidofen zum Schmelzen bringen, da es sich aufkohlt[1]).

Die Nitride zeigen eine größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Säuren und Alkalien als die Carbide[2]). So werden sie von oxydierenden Säuren im allgemeinen wesentlich rascher gelöst als die Carbide und von heißen, wäßrigen Lösungen von Alkalien, wie z. B. von kochender Kalilauge, unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Bei höherer Temperatur scheinen die Nitride einem Angriff von Sauerstoff gegenüber etwas beständiger zu sein als die Carbide. Sie schmelzen in einer indifferenten Atmosphäre und im Vakuum sämtlich unzersetzt.

Die Boride sind weniger eingehend auf ihr chemisches Verhalten hin untersucht[3]). Sie sind von Säuren und Alkalien etwa in der gleichen Weise angreifbar wie die Carbide, doch bei höherer Temperatur Fremdgasen gegenüber sehr empfindlich. Im Vakuum und in einer völlig indifferenten Atmosphäre schmelzen sie unzersetzt.

VI. Physikalische Eigenschaften.

Von den physikalischen Eigenschaften sind bei den reinen Carbiden, Nitriden und Boriden naturgemäß jene am eingehendsten untersucht, welche für den in das Auge gefaßten technischen Verwendungszweck maßgebend sind. Dies ist in erster Linie der Schmelzpunkt sowie die elektrischen und optischen Eigenschaften. Bei einigen besonders technisch bedeutungsvollen Verbindungen, wie Wolframcarbid und Tantalcarbid, sind außerdem noch eine ganze Anzahl anderer physikalischer Konstanten bestimmt worden. Soweit bekannt, sollen im folgenden die einzelnen Untersuchungsergebnisse beschrieben werden.

1. Gitterstruktur und Dichte.

Bis auf die hexagonalen Verbindungen WC, W_2C und TaC krystallisieren die binären Carbide und Nitride regulär im Steinsalztypus. Eine zu gleicher Zeit durchgeführte Untersuchung von van Arkel[4])

[1]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule Berlin 1931.

[2]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].

[3]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

[4]) A. E. van Arkel, Physica **4**, 286 [1924].

sowie K. Becker und F. Ebert[1]) an den in Tabelle 9 angeführten Verbindungen ergab folgende gemessene Gitterkonstanten und die daraus berechneten Dichten. Die gemessene Dichte ist in der 4. Spalte der Tabelle nach den Messungen von E. Friederich und L. Sittig[2])[3]) angegeben.

Tabelle 9a.

Verbindungen	a	D berechnet	D gemessen
TiC	4.60 Å	4.08	4.25
VC	4.30 Å	5.25	5.36
ZrC	4.76 Å	6.51	6.90
NbC	4.40 Å	8.20	7.56
TaC...............	4.49 Å	13.95	14.05
HfC	4.69 Å	12.2	

Die Angaben über das Hafniumcarbid stammen von C. Agte[4]).

Tabelle 9b.

Verbindungen	a	D berechnet	D gemessen
TiN	4.40 Å	4.81	5.18
VN	4.28 Å	5.46	5.63
ZrN	4.63 Å	6.97	6.93
NbN	4.41 Å	8.26	8.40

An dem gleichfalls von K. Becker und F. Ebert[5]) untersuchten Scandiumcarbid, das in dem gleichen Verbindungstyp krystallisiert, das aber infolge seiner Seltenheit keinerlei Bedeutung als Hartstoff besitzt, wurde festgestellt, daß diese Verbindungstypen ein Atomgitter bilden, wie auch auf Grund anderweitiger theoretischer Überlegungen geschlossen wurde[6]).

Die Wolframcarbide WC und W_2C, die Molybdäncarbide, sowie das Tantalnitrid TaN krystallisieren hexagonal. In der folgenden

[1]) K. Becker, F. Ebert, Ztschr. Phys. **31**, 268 [1925].
[2]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].
[3]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].
[4]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule Berlin 1931.
[5]) K. Becker, F. Ebert, Ztschr. Phys. **31**, 268 [1925].
[6]) E. Friederich, Ztschr. Phys. **31**, 813 [1925].

Tabelle 10 sind nach den Untersuchungen von K. Becker[1]) für die Wolframcarbide, von Hoyt[2]) für die Molybdäncarbide und nach den Untersuchungen von van Arkel[3]) für das Tantalnitrid die Gitterkonstanten angegeben. Die Dichten sind bei den Carbiden von K. Becker[4]), bei den Nitriden von E. Friederich und L. Sittig[5]) gemessen.

Tabelle 10.

	a Å	c Å	c/a	D ber.	D gem.	(W—C) Å	(W—W) Å	(C—C) Å
WC	2.94	2.86	0.973	15.52	15.5	2.22	2.86	2.86
W_2C	2.99	4.72	1.575	17.15	17.2	2.15	2.78	2.99
TaN	3.05	4.95	1.62	14.1				
Mo_2C*) ..	2.99	4.72	1.58		8.9			

*) Das MoC ist bisher nicht als selbständige Krystallart identifiziert worden.

In Tabelle 11 sind die Atomvolumina bezw. Molekularvolumina von Wolfram, Diamant, sowie der Wolframcarbide unter Verwendung der röntgenographisch berechneten Dichte angeführt. Nach Biltz[6]) berechnet sich das Molekularvolumen einer Verbindung additiv aus den Atomvolumina der einzelnen Elemente. In den letzten beiden Reihen der Tabelle 11 sind die additiv berechneten Atomvolumina der Wolframcarbide angeführt, wobei unter M V ber. I das Atomvolumen des Diamanten, unter M V ber. II das Atomvolumen des Graphits eingesetzt ist.

Tabelle 11.

	M	V	M V ber. I	M V ber. II
W	184	9.53	—	—
C (Diamant)	12	3.37	—	—
C (Graphit)	12	5.65	—	—
WC	196	12.94	12.90	15.18
W_2C	380	22.1	22.44	25.71

[1]) K. Becker, Ztschr. Phys. **51**, 481 [1928].
[2]) S. L. Hoyt, Trans. amerik. Inst. min. met. eng. [1930] 9, General elektr. Co., Res. Labor. Nr. 535 [1930].
[3]) A. E. van Arkel, Physica **4**, 286 [1924].
[4]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].
[5]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].
[6]) Biltz, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-naturw. Kl., **45** [1926.].

Man ersieht aus der Tabelle, daß in den Wolframcarbiden der Kohlenstoff das Atomvolumen des Diamanten einnimmt, was möglicherweise als Grund für die große Härte der Wolframcarbide anzusehen ist[1]).

Die Atomkoordinaten der einzelnen Verbindungen sind für die regulär im Steinsalztyp krystallisierenden Carbide und Nitride der Tabelle 9 folgende[2]):

Metallatom .... (000) ($^1/_2$ 0 $^1/_2$) (0 $^1/_2$ $^1/_2$) ($^1/_2$ $^1/_2$ 0)
Metalloidatom .... ($^1/_2$ 0 0) (0 $^1/_2$ 0) (0 0 $^1/_2$) ($^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$)

Bei den hexagonalen Verbindungen der Tabelle 10 sind die Atomkoordinaten:

WC .... W: (000); C: ($^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_2$)
W_2C......... W: ($^2/_3$, $^1/_3$, $^1/_4$ + 0.02), ($^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_4$ — 0.02); C: (000)
TaN ....Ta: (000); N: ($^1/_3$, $^1/_3$, $^1/_2$)

TaN bildet also zwei ineinander gestellte einfache hexagonale Gitter, ebenso wie das WC[3]). Im W_2C bilden die Wolframatome ein beinahe hexagonal dicht gepacktes Gitter.

Bei den Boriden selbst liegen noch keine veröffentlichten Strukturuntersuchungen vor. Sie krystallisieren wahrscheinlich tetragonal[4]).

Eine Reihe interessanter atomtheoretischer Betrachtungen über die Carbide und Nitride der „Übergangselemente" sind in letzter Zeit von Hägg angestellt worden[5]).

2. Mechanische Eigenschaften.

Von den mechanischen Eigenschaften ist bei den Carbiden die Härte von E. Friederich[6]) sowie von S. L. Hoyt[7]) untersucht worden. Bei den Boriden und Nitriden ist sie von Friederich[6]) bestimmt worden. Die Festigkeit der reinen Carbide ist von K. Becker und H. Ewest[7]) im Falle des Tantalcarbids und von C. Agte beim Wolframcarbid[8]) gemessen worden.

[1]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].
[2]) K. Becker, F. Ebert, Ztschr. Phys. **31**, 268 [1925].
[3]) Westgren, Phragmén, Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 27 [1926].
[4]) M. Pirani, Ztschr. angew. Chemie **44**, 359 [1932].
[5]) G. Hägg, Ztschr. phys. Chem. B **7**, 339 [1930].
[6]) E. Friederich, Fortschritte der Chemie, Phys. u. Phys. Chem. **18**, Heft 12 [1926].
[7]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].
[8]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

a) Mohssche Härte.

Die Härtebestimmungen sind durch Einordnen der Stoffe in die Mohssche Härteskala vorgenommen worden. Aus dem in Tabelle 12 aufgeführten Ergebnis ist zu ersehen, daß die untersuchten Boride durchweg, die Carbide meist und die Nitride nur in einigen Fällen härter als Korund sind (+9). Die Härte von Topas (8) wird in fast allen Fällen übertroffen. Die Härteangaben schwanken bei einzelnen Stoffen in der Tabelle wegen der Verschiedenheit, die zwischen den Zahlen von Hoyt einerseits und Friederich andererseits bestehen.

Tabelle 12.

Carbide		Nitride		Boride	
TiC	+8 (+9)	TiN	8—9	Titanborid	+9
ZrC	8—9	ZrN	+8	Zirkonborid	+9
VC	9—10	VdN	9—10	Vanadinborid	+9
NbC	+9	NbN	+8		
TaC	+9	TaN	+8		
Mo_2C	7—9				
MoC	7—8				
W_2C	9—10				
WC	+9				

b) Festigkeit.

Die Reißfestigkeit von dichten polykrystallinen, aus der Gasphase aufcarburierten, ausgeglühten TaC-Drähten von 1,2 mm Durchmesser beträgt bei Zimmertemperatur etwa 2—3 kg/mm². Der Torsionsmodul ist 1000mal kleiner als bei Tantalmetall[1]).

Die Bruchfestigkeit von WC[2]) ist kleiner als 35 kg/mm². Sie ist hier auch wesentlich kleiner als beim reinen Metall.

3. Thermische Eigenschaften.

a) Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt der hochschmelzenden Carbide und Nitride wurde erstmalig von E. Friederich und L. Sittig[3])[4]) bestimmt, indem gepreßte Stäbe durch Widerstandserhitzung zum Schmelzen

[1]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148 [1930].

[2]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

[3]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].

[4]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem **143**, 293 [1925].

gebracht wurden. Der zum Schmelzen erforderliche Energieaufwand wurde mit dem Energieaufwand bei bekannten Temperaturen verglichen. Aus dem Wattverbrauch für die Oberflächeneinheit beim Schmelzen wurde dann der Schmelzpunkt errechnet. Genau wurden die Schmelzpunkte später von C. Agte und H. Alterthum[1]) und C. Agte[2]) bei den Carbiden, von C. Agte und K. Moers[3]) bei den Nitriden und C. Agte[2]) bei den Boriden nach der sogenannten Bohrmethode bestimmt. Es werden zu diesem Zwecke in der bereits beschriebenen Apparatur (Fig. 4) gepreßte Stäbe aus dem zu untersuchenden Material eingesetzt, die in der Mitte mit einer kleinen Bohrung versehen sind. Da eine vollkommene Hohlraumstrahlung vorliegt, wenn die Bohrlochtiefe mindestens das 6fache des Bohrlochdurchmessers beträgt, kann die pyrometrisch gemessene Temperatur der Bohrlöcher als die wahre Temperatur angenommen werden. Bei elektrischer Widerstandserhitzung findet naturgemäß das Schmelzen der Stäbe stets im Bohrloch statt, da an dieser Stelle eine Verringerung des Querschnittes vorliegt. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens ist erstmalig bei der Bestimmung des Wolframschmelzpunktes von M. Pirani und H. Alterthum[4]) gegeben worden.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich bis auf den Fall des Hafniumborides auf Sinterstäbe, die nach dem früher beschriebenen Verfahren (Kapitel II) hergestellt worden waren. Die Stäbe wurden in den meisten Fällen in einer indifferenten Atmosphäre von 99% Argon und 1% Stickstoff geschmolzen. In den meisten Fällen schmolzen die Verbindungen unzersetzt.

α) Carbide.

Die mittels der Bohrlochmethode erhaltenen wahren Schmelztemperaturen der untersuchten Carbide sind aus der folgenden Tabelle 13 a zu entnehmen.

Das Hafniumcarbid hat nach diesen Messungen den höchsten Schmelzpunkt, der allerdings innerhalb der Fehlergrenzen dem des Tantalcarbides gleichkommt. Bei den Versuchen war eine Entkohlung vollständig vermieden worden. Die beiden Carbide des Wolframs schmelzen bei derselben Temperatur, ebenso die des Molybdäns.

[1]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930].
[2]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule, Berlin 1931.
[3]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].
[4]) M. Pirani, H. Alterthum, Ztschr. Elektrochem. **29**, 5 [1923].

Tabelle 13 a.

Carbid	Schmelztemperatur in ⁰ abs.
TiC	$3410^0 \pm 90^0$
ZrC	$3805^0 \pm 125^0$
HfC	$4160^0 \pm 150^0$
NbC	$3770^0 \pm 125^0$
TaC	$4150^0 \pm 140^0$
Mo_2C	$2960^0 \pm 50^0$
MoC	$2965^0 \pm 50^0$
W_2C	$3130^0 \pm 50^0$
WC	$3140^0 \pm 50^0$

Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Monocarbide des Wolframs und Molybdäns beim Schmelzen zerfallen.

β) Nitride und Boride.

Die wahren Schmelzpunkte der untersuchten Nitride in einer Atmosphäre von Stickstoff oder einem Stickstoff-Argongemisch ergeben sich nach Tabelle 13 b zu:

Tabelle 13 b.

Nitrid	Schmelztemperatur
TiN	3220^0 abs. $\pm 50^0$
ZrN	3255^0 abs. $\pm 50^0$
TaN	3360^0 abs. $\pm 50^0$

Alle drei Punkte liegen höher als die Schmelzpunkte der freien Metalle, jedoch niedriger als der Schmelzpunkt der entsprechenden Carbide.

Die Nitride und Boride schmelzen nach röntgenographischem Befund gleichfalls unzersetzt.

Für das Wolframborid wurde eine wahre Schmelztemperatur von 3195^0 abs. $\pm 50^0$, für das Zirkonborid eine solche von 3265^0 abs. $\pm 50^0$ ermittelt[1]). Die Boride des Wolframs und Zirkons zeigen demnach gleichfalls außerordentlich hohe Schmelzpunkte, die zwar nicht die der höchstschmelzenden Elemente übertreffen, aber ihnen sehr nahe

[1]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule, Berlin 1931.

kommen. Die Carbide zeigen dagegen Schmelzpunkte, die teilweise höher liegen als die der höchstschmelzenden Elemente. Von diesen schmelzen das Wolfram im Mittel aus zahlreichen Messungen mit 3660° abs., der Kohlenstoff mit 3770° abs. und das Rhenium[1]) mit 3440° abs. am höchsten.

Nach einer etwas anderen Methode wurde der Schmelzpunkt des Hafniumborids bestimmt. Es wurde hier ein kurzes Aufwachsdrähtchen in eine Bogenlampe als Anode eingesetzt und unter ständiger Steigerung der Stromstärke des Lichtbogens die Temperatur gemessen, bei welcher das Aufwachsdrähtchen zu einem Kügelchen zusammenschmolz. Unter Berücksichtigung eines Absorptionskoeffizienten von $A_\lambda = 0.39$ für $\lambda = 0.65\ \mu$ berechnet sich die wahre Schmelztemperatur für das Hafniumborid zu 3335° abs.

b) Verdampfungsgeschwindigkeit.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist quantitativ nur beim Tantalcarbid gemessen worden[2]). Es wurde hier die Verdampfungsgeschwindigkeit eines aus der Gasphase aufcarburierten 1.3 mm dicken TaC-Stäbchens in einem Gemisch von Stickstoff und Argon (85% Ar, 15% N_2) von 560 mm Hg-Druck gemessen, wobei das Stäbchen in einem Wolframofen von 6 mm Durchmesser erhitzt wurde. Außerdem wurden Verdampfungsversuche an TaC-Wendeln von 0.960 mm Durchmesser, welche durch direkten Stromdurchgang erhitzt wurden, vorgenommen. Zum Vergleich wurden dieselben Versuche mit entsprechend dimensionierten Versuchskörpern aus Wolfram gemacht. Das Ergebnis ist in Fig. 18 dargestellt, aus welcher hervorgeht, daß im Mittel zwischen 3000° und 3300° abs. im Argon-Stickstoffgemisch, die Verdampfungsgeschwindigkeit des TaC um etwa 30% tiefer liegt, als jene des Wolframs.

Fig. 18. Verdampfungsgeschwindigkeit von Tantalcarbid in einer Argon-Stickstoffatmosphäre.

[1]) C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **196**, 129 [1931].

[2]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].

Im Vakuum wurde das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeit des TaC zu W innerhalb der Versuchsfehler gleich dem Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten im Argon-Stickstoff gefunden.

c) Wärmeausdehnungskoeffizient.

Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient ist nur bei den Wolframcarbiden[1]) und beim Tantalcarbid[2]) gemessen. Nachdem die Struktur der Carbide festgestellt war, konnte der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient leicht auf röntgenographischem Wege bestimmt werden. Es wurde dazu ein Verfahren benutzt, bei welchem auf ein- und demselben Film einmal das Debye-Scherrer-Diagramm der heißen Substanz, das zweitemal das der kalten Substanz entworfen wird. Aus der Differenz der Gleitwinkel für die heiße und kalte Substanz läßt sich der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient leicht in den verschiedenen Achsenrichtungen berechnen. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient des regulären Tantalcarbides wurde in der gleichen Weise röntgenographisch zwischen Zimmertemperatur und 2650° abs. bestimmt. Er beträgt 8.2×10^{-6}.

Bei den hexagonalen Wolframcarbiden sind die entsprechenden Werte für die verschiedenen Achsenrichtungen in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14.

	Wärmeausdehnungskoeffizient		Temperaturintervall
	[001]	[100]	
W_2C	11.4×10^{-6}	1.2×10^{-6}	20°—1930° C
WC	7.3×10^{-6}	5.2×10^{-6}	20°—2400° C

Die Bestimmung zeigt beim W_2C eine bedeutend größere Anisotropie als beim WC.

4. Elektrische Eigenschaften.

a) Elektrische Leitfähigkeit.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der hochschmelzenden Carbide und Boride ist ihr auffallend hohes elektrisches Leitvermögen. Entsprechend ihrem völlig metallischen Aussehen leiten die Verbindungen den Strom und besitzen einen positiven Temperatur-

[1]) K. Becker, Ztschr. Phys. **51**, 481 [1928].
[2]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11** 148, 216 [1930].

koeffizienten ihres Widerstandes. In der Literatur finden sich vielfache qualitative Beobachtungen über das metallische Leitvermögen dieser Verbindungen. Erst Friederich und Sittig[1])[2]) vermochten aber mit Hilfe der von ihnen hergestellten Sinterprodukte Zahlenwerte für die spezifischen Widerstände der Carbide und Nitride zu liefern. Genaue Messungen an kompakten Aufwachsdrähten wurden in letzter Zeit von C. Agte und K. Moers[3]) durchgeführt, und zwar bei Temperaturen der flüssigen Luft bis zum Schmelzpunkt. An gleichen Produkten wurden dann Messungen der Supraleitfähigkeit von Meißner, Frenz und Westerhoff[4]) durchgeführt, die das überraschende Ergebnis zeigten, daß auch definierte, chemische Verbindungen supraleitend sein können.

α) Bei niederen Temperaturen.

Naturgemäß muß bei den Widerstandsmessungen von Aufwachsdrähten der Kerndurchmesser berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Messungen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft sind in Tabelle 15 angegeben. Zum Vergleich sind die spezifischen Widerstände der Metallkomponenten mit beigefügt.

Tabelle 15.

Spezifische Widerstände in Werten $\varrho \cdot 10^{-4}\ \Omega$.cm.

Aufwachskörper	Bei Zimmertemperatur	Bei Temperatur der flüssigen Luft	$\frac{\varrho}{\varrho + 20}$
a) Metalle.			
Wolfram (rekryst. Draht)	0.0549	0.0086	0.157
Tantal (rekryst. Draht)	0.15	0.0431	0.287
Hafnium, Aufwachsdraht	0.326[5])	0.0786[5])	0.2623
Zirkon, Aufwachsdraht	0.446[5])	0.1107[6])	0.2704 (ϱ/ϱ_0)
Titan, Aufwachsdraht	0.897[6])[7])	0.209[6])[7])	0.2547 (ϱ/ϱ_0)

[1]) E. Friederich u. L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].
[2]) E. Friederich u. L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].
[3]) C. Agte u. K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].
[4]) F. Meißner, H. Frenz, H. Westerhoff, Ztschr. Phys. **75**, 521 [1932]. — F. Meißner, Metallwirtschaft **10**, 289, 310 [1931].
[5]) H. de Boer, J. D. Fast, Ztschr. anorgan. Chem. **187**, 177 [1930].
[6]) P. Clausing, Physica **7**, 245 [1927].
[7]) H. de Boer, P. Clausing **10**, 267 [1930].

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Aufwachskörper	Bei Zimmertemperatur	Bei Temperatur der flüssigen Luft	$\frac{\varrho}{\varrho + 20}$
b) Boride.			
Zirkonborid	0.092	0.018	0.196
Hafniumborid	0.10	—	—
Titanborid	0.152	0.037	0.243
Vanadinborid	0.16	0.035	0.219
c) Nitride.			
Zirkonnitrid	0.136	0.0397	0.292
Titannitrid	0.217	0.0813	0.375
Vanadinnitrid	0.859	0.599	0.698
Tantalnitrid	1.35	—	—
Tantalnitrid (nitrierter Ta-Draht)	1.8	—	—
d) Carbide.			
Zirkoncarbid	0.634	0.378	0.596
Hafniumcarbid	1.09	—	—
Tantalcarbid	1.0	0.95	0.95
Titancarbid	1.93	2.94	1.52
		(bei —60° 2.39)	—
Vanadincarbid	1.56 (?)	—	—

Das Ergebnis der Tabelle 15 ist graphisch in Fig. 19 dargestellt. Der völlig metallische Charakter dieser Verbindungen, welcher sich schon äußerlich durch den starken metallischen Glanz bemerkbar macht, zeigt sich in ganz eindeutiger Weise in den Meßergebnissen der Leitfähigkeit. Die spezifischen Widerstände der untersuchten Verbindungen erreichen nicht nur bei Zimmertemperatur Werte von der Größenordnung derjenigen der Metalle, sondern sie liegen zum Teil sogar wesentlich niedriger als diejenigen der entsprechenden freien Metalle. Unerwartet niedrige Werte weisen die Boride auf, welche durchweg besser leiten als die freien Metalle, es folgen die Nitride, dann die Carbide. Besonders auffällig verhalten sich die Boride und Nitride des Zirkons, Hafniums und Titans, welche nur Bruchteile der Widerstandswerte der freien Metalle zeigen, so z. B. das Zirkonborid den Wert 0.092 gegen Zirkon mit 0.446. Die hohe Leitfähigkeit der Borverbindungen scheint eine besondere Eigenschaft der Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems zu sein. Die

Genauigkeit der vorliegenden Messungen wird mit $\pm 3\%$ angegeben[1]). Für diese relativ hohe Fehlerquelle sind neben Verunreinigungen der Aufwachsdrähte, die bei dem Aufwachsverfahren durch Abscheidung der Komponenten in nicht ganz stöchiometrischem Verhältnis entstehen, Inhomogenitäten im Drahtquerschnitt maßgebend.

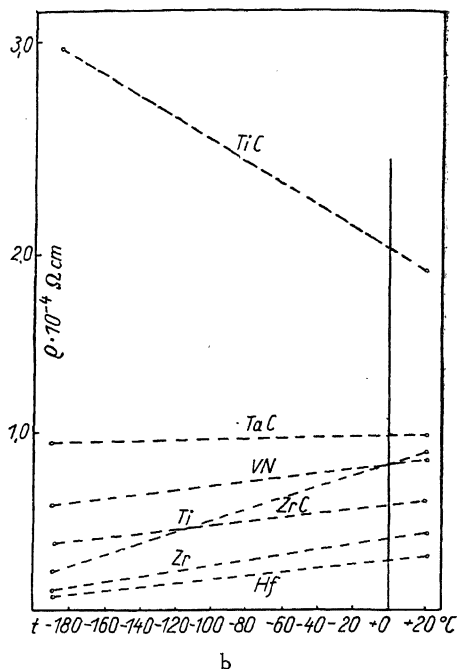
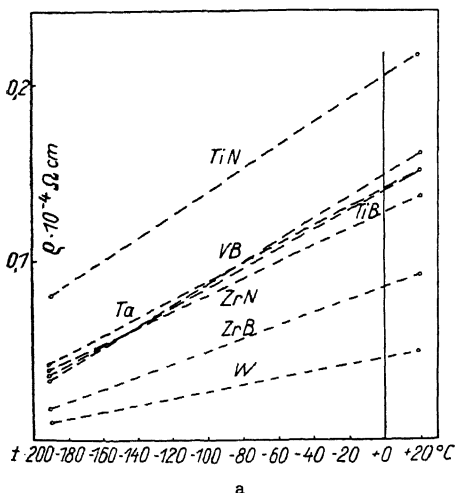



Fig. 19. Verlauf der spezifischen Widerstände bei tiefen Temperaturen. (Die gestrichelten Linien sind nur Verbindungslinien.)

Interessant sind auch die Ergebnisse der Tabelle 15, die das Leitvermögen der Stoffe bei der Temperatur der flüssigen Luft betreffen. So erlangt das unter den Boriden bestleitende Zirkonborid bei flüssiger Luft die Leitfähigkeit des Kupfers bei Zimmertemperatur. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei den Boriden und Nitriden ist, wie sich aus dem in Tabelle 15 angegebenen Widerstandsverhältnis (Spalte 4) ergibt, deutlich größer als z. B. bei den Metallen Wolfram, Tantal. Der besseren Übersicht halber ist der Verlauf in Fig. 19 besonders wiedergegeben.

[1]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

Sehr auffällig ist der Verlauf des durch einen hohen Zimmertemperaturwert ausgezeichneten spezifischen Widerstandes des Titancarbids, welcher unerwarteterweise eine Erhöhung bei der Temperatur der flüssigen Luft erfährt.

Im übrigen zeigte sich, daß die Carbide eine geringere relative Änderung ihres spezifischen Widerstandswertes beim Hinuntergehen auf tiefe Temperaturen aufweisen als die Boride und die Nitride.

Die Messungen bei flüssiger Luft haben insofern eine besondere Bedeutung, als gefunden wurde[1]), daß einige der hier untersuchten Carbide und Nitride Supraleiter sind, und zwar werden sie — mit Ausnahme des Titancarbides — schon bei Temperaturen supraleitend, die erheblich höher liegen als diejenigen der freien Metalle, so z. B. das Niobcarbid bei $+10.1^0$ abs.

In den folgenden Tabellen 16a—d sind die Messungen von Meißner und seinen Mitarbeitern für die Carbide des Titans, Hafniums, Zirkons und Tantals, in den Tabellen 17a und b für die Nitride des Titans und Zirkons und schließlich in den Tabellen 18a und b für die Boride des Hafniums und Zirkons angegeben. Aus ihnen sind die Sprungpunkte für die genannten Stoffe zu entnehmen, die in Tabelle 19 auch noch für einige andere Boride angegeben sind. Bemerkenswert ist, daß auch bei den nicht als supraleitend erkannten Stoffen der Restwiderstand außerordentlich klein ist.

Tabelle 16a.
Titancarbid.

Temp. ^{0} abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78	0.210
20.4	0.045_5
4.22	0.044_6
1.71	0.044_8
1.31	0.044_5

Tabelle 16b.
Hafniumcarbid.

Temp. ^{0} abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78	0.429
20.4	0.239_7
4.22	0.222
2.13	0.220_6
1.23	0.222_6

[1]) F. Meißner, H. Frenz, H. Westerhoff, Ztschr. Phys. **75**,5 21 [1932]. — F. Meißner, Metallwirtschaft **10**, 289, 310 [1931].

Tabelle 16 c.
Zirkoncarbid.

Temp. ⁰ abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78	0.355
20.4	0.181
4.21	0.177
3.80	0.120
3.77	9.3×10^{-2}
3.68	6.1×10^{-2}
3.26	1.7×10^{-3}
2.86	6.9×10^{-4}
2.52	5.2×10^{-4}
2.26	1.1×10^{-4}
2.13	$< 1 \times 10^{-6}$

Tabelle 16 d.
Tantalcarbid.

Temp. ⁰ abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78	0.906
20.4	0.984
~9.5	0.96, Wdst. fällt
~7.6	0.000

Tabelle 17 a.
Titannitrid.

Temp. ⁰ abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78	0.229
5.25	1.5×10^{-3}
4.27	3×10^{-3}
1.34	$< 1 \times 10^{-5}$

Tabelle 17 b.
Zirkonnitrid.

Temp. ⁰ abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78	0.170
20.4	0.087
9.3	0.000

Tabelle 18 a.
Hafniumborid.

Temp. ⁰ abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78.0	0.167_5
20.4	0.0778
4.25	0.0817
1.26	0.081

Tabelle 18 b.
Zirkonborid.

Temp. ⁰ abs.	$R/R_0 = r$
273.16	1
78	8.66×10^{-2}
20.40	4.21×10^{-2}
4.25	4.17×10^{-2}
3.05	2.0×10^{-2}
2.92	5×10^{-4}
2.92	$< 7 \times 10^{-7}$

Tabelle 19.

Sprungpunkt in ° abs.

Carbide		Nitride		Boride	
TiC	unterhalb 1.15°	TiN	1.2°—1.6°	HfB	bis 1.26° nicht supra-
ZrC	2.1°—4.1°	ZrN	9.45°	TiB	leitend
TaCa	7.6°—9.5°			ZrB	2.8°—3.2°
NbC	10.1°				
HfC	bis 1.28° nicht supraleitend				

β) Bei höheren Temperaturen.

Die gleiche Analogie mit den Metallen zeigen die Carbide, Nitride und Boride in ihrem Widerstandsverhalten bei hohen Temperaturen. Der Temperaturkoeffizient ihres Widerstandes erwies sich, soweit untersucht, durchweg als positiv.

Die Messungen der Widerstandswerte bei höherer Temperatur in einer Atmosphäre von 99% Argon bei den Carbiden und Boriden und in reinem Stickstoff bei den Nitriden wurden von K. Moers[1]) durchgeführt.

Das Temperaturgebiet, in welchem die Messungen vorgenommen wurden, lag zwischen T = 1200° und 3200° abs. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch unter Beachtung der wahren Temperatur mittels eines Absorptionskoeffizienten von 0.6.

In Tabelle 20 sind für verschiedene Temperaturen die Meßergebnisse zusammengestellt, denen auch dasjenige des von K. Becker und H. Ewest[2]) untersuchten Tantalcarbids zur Seite gestellt ist. Die erreichte Genauigkeit ist mit etwa ±10% zu bewerten.

Tabelle 20.

Zirkoncarbid		Hafniumcarbid		Tantalcarbid		Zirkonnitrid	
T in °	$\varrho/\varrho_{+20°} = \varrho/0.69$	T in °	$\varrho/\varrho_{+20°} = \varrho/1.09$	T in °	$\varrho/\varrho_{+20°} = \varrho/1.0$	T in °	$\varrho/\varrho_{+20°} = \varrho/0.136$
1208	2.13	1420	1.59	1440	1.25	1452	7.52
1312	2.21	1705	1.64	1580	1.29	1803	8.14
1528	2.30	1972	1.62	1850	1.35	2135	9.82
1743	2.40	2388	1.71	1975	1.38	2392	10.44
1962	2.51	2495	1.72	2030	1.41	2628	11.21
2185	2.60	2683	1.76	2115	1.42	2835	11.95
2408	2.68	2840	1.75	2230	1.43		
2630	2.75	3165	1.79	2385	1.47		

[1]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

[2]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].

Tantalnitrid		Hafniumborid		Zirkonborid	
T in °	$\varrho/\varrho + 20^0 = \varrho/1.35$	T in °	$\varrho/\varrho + 20^0 = \varrho/0.10$	T in °	$\varrho/\varrho + 20^0 = \varrho/0.092$
1480	1.037	1394	5.11	1510	7.86
1800	1.121	1735	5.77	1875	9.53
2120	1.147	1967	6.86	2100	11.10
2370	1.149	2266	7.62	2460	12.33
2605	1.152	2405	8.01	2580	12.83
2840	1.163	2539	8.38	2720	14.41
—	—	2704	8.81	2910	15.12
—	—	2904	10.43	—	—

Die Temperaturkurven der spezifischen Widerstände sind in Fig. 20 wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die Kurven des Wolframs und Kohlenstoffs mit aufgenommen. Die ausgezogenen Kurvenabschnitte gehören wirklichen Messungen an. Die gestrichelten stellen den mutmaßlichen Verlauf der Kurven einerseits bis Zimmertemperatur, andererseits bis zum Schmelzpunkt dar.

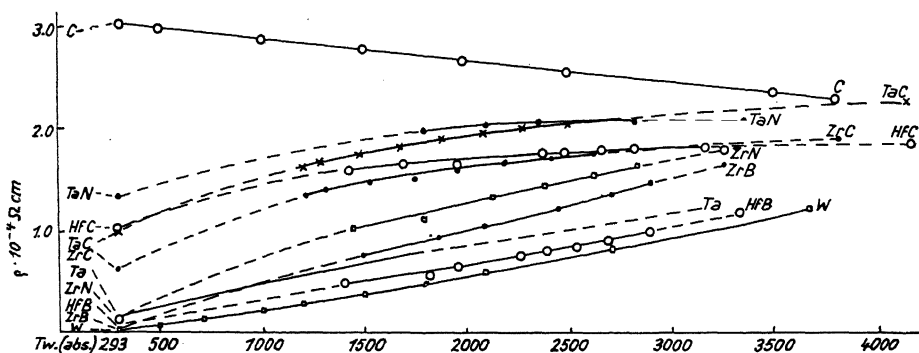



Fig. 20. Verlauf der spezifischen Widerstände bei hohen Temperaturen.

Am niedrigsten liegen die Kurven der hochschmelzenden Metalle, denen sich die bezüglich ihres Zimmertemperaturwertes sehr metallähnlich verhaltenden Boride anschließen. Es folgen die Nitride. Die höchsten Werte erreichen die Carbide und der Kohlenstoff. Im ganzen bleibt also die Stufenfolge der Zimmertemperaturwerte erhalten, mit Ausnahme des Tantalnitrids, nur rücken die Werte der spezifischen

Widerstände bei hohen Temperaturen näher zusammen. Die beiden höchstschmelzenden Verbindungen, das Tantalcarbid und das Hafniumcarbid, zeichnen sich durch eine geringe Temperaturabhängigkeit ihrer spezifischen Widerstände aus. Übertroffen werden sie in dieser Eigenschaft allerdings noch vom Tantalnitrid, welches seinen spezifischen Widerstand von 1890° bis 2800° abs. fast gar nicht ändert. Bei extrem hohen Temperaturen nähern sich alle Widerstandswerte einem einzigen, etwa bei $2.0-2.5 \times 10^{-4}$ $\Omega \times$ cm liegenden Grenzwert. Auch der Dampfdruck zeigt bekanntlich einen ähnlichen Verlauf[1]). Neuerdings wurde darauf hingewiesen, daß auch die Elektronenemission einem ähnlichen Gesetz gehorcht[2]).

Die elektrische Leitfähigkeit des Wolframcarbides ist für sich gesondert untersucht worden[3])[4]). Der spezifische Widerstand des W_2C ist mit steigender Temperatur in Tabelle 21 angegeben[3]).

Tabelle 21.

Farbtemperatur ° abs.	$\Omega \times$ cm	$\frac{\text{heiß}}{\text{kalt}}$
278°	0.81×10^{-4}	—
1655°	1.05×10^{-4}	1.26
1800°	1.10×10^{-4}	1.33
1930°	1.15×10^{-4}	1.40
2060°	1.20×10^{-4}	1.46
2215°	1.25×10^{-4}	1.51

Über die elektrische Leitfähigkeit eines Wolframdrahtes mit wechselndem Kohlenstoffgehalt bei Zimmertemperatur liegen gleichfalls Messungen vor[3]). Das Ergebnis ist in Fig. 21 wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Leitfähigkeit des carburierten Wolframdrahtes linear abnimmt und ein Minimum bei der Zusammensetzung W_2C mit 3.16% C erreicht. Hier beträgt die Leitfähigkeit noch 7% der Leitfähigkeit des reinen Wolframs. Mit weiterhin zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Leitfähigkeit dann wieder langsam zu, um bei einer Zusammen-

[1]) C. Zwicker, Physica 8, 241 [1928].
[2]) K. Becker, Phys. Z. **32**, 489 [1932] (Angabe von C. Agte).
[3]) M. Andrews, S. Dushman, Journ. Phys. Chem. **29**, 462 [1925].
[4]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].

setzung mit 6.2% (WC) abermals einen Knick mit 40% der Leitfähigkeit des reinen Wolframs zu zeigen. Mit weiterhin zunehmendem

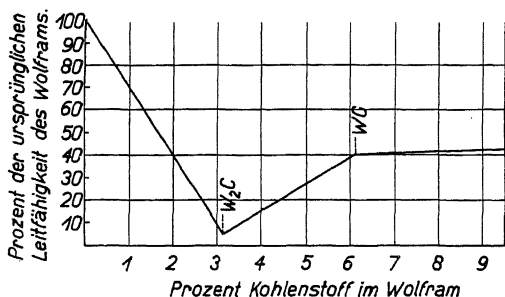



Fig. 21. Elektrische Leitfähigkeit im System Wolfram-Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Kohlenstoffgehalt ändert sich dann die elektrische Leitfähigkeit nur mehr unwesentlich.

Die elektrische Leitfähigkeit des W_2C ist bis 2650° C untersucht[1]). Das Resultat ist in Fig. 22 wiedergegeben. Der Knickpunkt in der Leitfähigkeit des Drahtes bei 1350° C ist nicht durch eine krystallo-

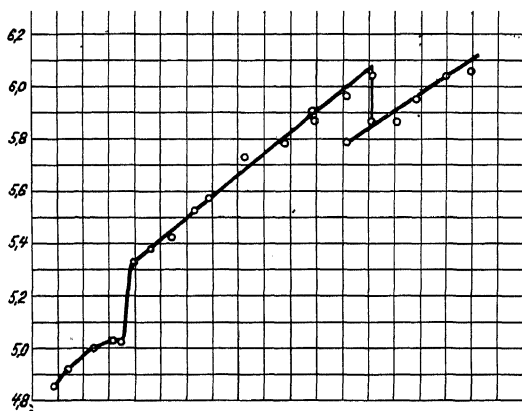



Fig. 22. Spezifischer elektrischer Widerstand von Diwolframcarbid.

[1]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].

graphische Umwandlung bedingt, dagegen ist der Knickpunkt in der Leitfähigkeit bei 2300° C durch die allotrope Umwandlung des α-W_2C in das β-W_2C hervorgerufen, wie Röntgenaufnahmen an dem Draht bei verschiedenen Temperaturen zeigen. Die Leitfähigkeit des β-W_2C ist um 4—5% geringer als jene des α-W_2C.

Quantitative Messungen am Molybdäncarbid liegen nicht vor.

b) Elektronenemission.

Die Elektronenemission der TaN-, ZrN-, HfN-Verbindungen ist stets kleiner als jene der reinen Metalle[1]). Das gleiche ist bei dem genauer untersuchten TaC der Fall. Hier ergab die Messung in Verstärkerröhren mit Ta-Draht, welcher nach der ersten Messung aufcarburiert wurde, daß die Elektronenemission des TaC[2]) bei 2300° abs. 2.8mal kleiner ist als jene des Tantalmetalles.

5. Magnetische Eigenschaften.

Die magnetischen Eigenschaften der hochschmelzenden Carbide, Nitride und Boride sind bisher nicht eingehend untersucht worden; die einzigen Messungen scheinen von Klemm und Schmitt[3]) durchgeführt zu sein, die an einigen der hier besprochenen Carbide und Nitride feststellten, daß sie schwach paramagnetisch sind. Anläßlich einer Untersuchung über das System Wolfram-Kobalt ist neuerdings nachgewiesen worden[4]), daß auch das Wolfram nur sehr schwach paramagnetisch sein kann. Die magnetische Suszeptibilität erwies sich bei den untersuchten Stoffen als von der Temperatur unabhängig. Die Werte für dieselbe sind in Tabelle 22 zusammengestellt[3]).

Tabelle 22.

Untersuchter Stoff	$K \times 10^6$	$^1/_2\, K \times Mol \times 10^6$
ZrN	+0.6	+30
TiN	+0.8	+24
TiC	+0.12	+ 4
ZrC	—0.22	—13
TaC	+0.45	+39
WC	+0.05	+5

[1]) K. Becker, Phys. Ztschr. **32**, 489 [1932].
[2]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].
[3]) Klemm, Schmitt, Ztschr. anorg. Chem. **201**, 24 [1931].
[4]) C. Agte, H. Becker, Frhr. v. Goeler, Metallwirtschaft **11**, 447 [1932].

g) Das System Tantalcarbid-Hafniumcarbid.

Von diesem System wurde erwartet, daß die Schmelzpunkte ein ähnliches Maximum wie bei dem zuletzt untersuchten System zeigen, daß aber wegen des höheren Schmelzpunktes des Hafniumcarbides die Schmelztemperatur des Gemisches 4 : 1 an sich noch höher liegt.

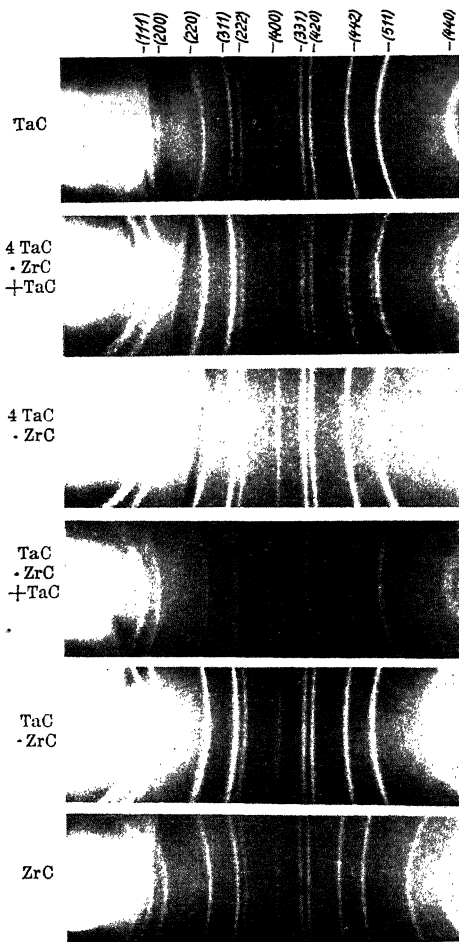



Fig. 45. Debye-Scherrer-Röntgenogramme im System Tantalcarbid-Zirkoncarbid.

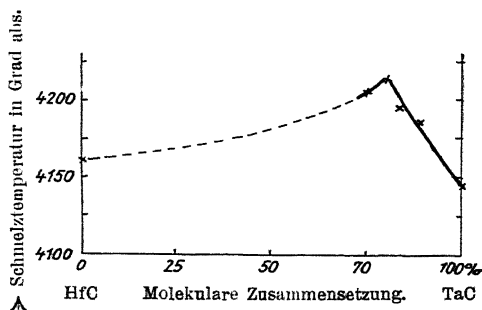



Fig. 46. Das System Hafniumcarbid-Tantalcarbid.

Fig. 47. Aus der Schmelze erstarrtes Gemisch von 4 TaC, 1 ZrC, 2 NbC. Vergrößerung 500.

deckt. In Fig. 23 ist der Zusammenhang zwischen schwarzer Temperatur und der mit Hilfe des Absorptionsvermögens berechneten wahren Temperatur angegeben. Ein Vergleich mit den entsprechenden Zahlen bei Wolfram zeigt, daß bei gleicher wahrer Temperatur Tantalcarbid in seinen Strahlungseigenschaften dem schwarzen Körper näher steht als Wolfram und infolgedessen vom strahlungstechnischen Standpunkt aus betrachtet der bessere Strahler ist.

Die Gesamtstrahlung konnte bei höheren Temperaturen nur an gasgefüllten Lampen mit Tantalcarbidleuchtkörpern gemessen werden, da Vakuumlampen oberhalb von 2200⁰ abs. schon merklich geschwärzt werden und außerdem die Oberfläche sich zu stark aufrauhte, so daß einwandfreie Temperaturmessungen nicht vorgenommen werden konnten. Zur Messung wurden Bügellampen von 0.150 mm Drahtdurchmesser mit Stickstoffüllung verwendet und die Abkühlungsverluste in der Lampe durch Vergleich mit analog gebauten Wolframlampen bestimmt. Die Werte der Gesamtstrahlung in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Fig. 24 wiedergegeben. Sie dürften infolge

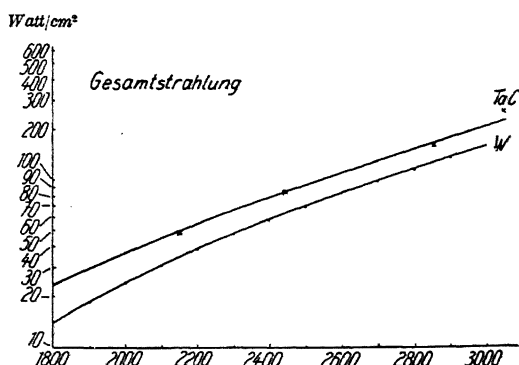



Fig. 24. Gesamtstrahlung des Tantalcarbids im Vergleich zu jener des Wolframs.

der auf Wolfram bezogenen Korrektur für die Abkühlungsverluste mit einem kleinen konstanten Fehler behaftet sein.

Von den anderen Carbiden wurde lediglich bei aufgekohlten W_2C-Drähten das Absorptionsvermögen gemessen[1]). Die Resultate

[1]) W. T. Barnes, Journ. Phys. Chem. **33**, 688 [1928].

sind in Fig. 25 wiedergegeben, wobei die Kurven A und B den Temperaturverlust des Absorptionsvermögens A_λ für W und W_2C für eine Wellenlänge $\lambda = 0.660\ \mu$ und die Kurven C und D für eine Wellenlänge $\lambda = 0.472\ \mu$ darstellen. Die Kurven A und C beziehen sich auf Wolfram, die Kurven B und D auf W_2C. Auch hier ist wie beim Tantalcarbid das Absorptionsvermögen des Carbides höher als jenes des reinen Wolframs.

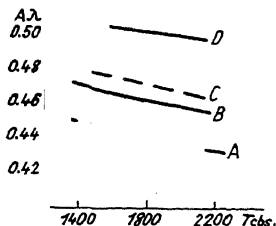



Fig. 25. Absorptionsvermögen des Diwolframcarbids im Vergleich zu jenem des Wolframs.

Die optischen Eigenschaften der übrigen Carbide, Nitride und Boride sind nicht bekannt bezw. noch unveröffentlicht. Lediglich eine kurze Angabe besagt[1]), daß die Strahlungsökonomie, das ist die pro Lumen aufzuwendende Energie, bei diesen Stoffen bei steigender Temperatur einem gemeinsamen Endwert zustrebt (vgl. VI, 4a, β).

VII. Metallkunde der hochschmelzenden Hartstoffe.

1. Die Systeme Metall-Kohlenstoff.

Die Systeme Metall-Kohlenstoff sind bis auf die Systeme Molybdän-Kohlenstoff und Wolfram-Kohlenstoff insofern sehr einfach, als nur eine einzige binäre Verbindung bei den Metallen der 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems besteht. Bis auf das Zirkoncarbid ist auch bei den Carbiden der 4. und 5. Gruppe keine besondere Löslichkeit von Kohlenstoff in dem Carbid beobachtet worden. Die Metalle der 6. Gruppe dagegen bilden, wie bereits erwähnt, zwei bei Zimmertemperatur beständige Verbindungen mit Kohlenstoff, wovon besonders die Wolframcarbide infolge ihres technischen Interesses gut untersucht sind. Das System Wolfram-Kohlenstoff ist daher hier besonders besprochen.

a) Die Systeme Tantal-Kohlenstoff und Niob-Kohlenstoff.

Die einzige Verbindung des Systems Ta-C zeigt weder eine merkliche Löslichkeit für Tantal noch für Kohlenstoff. Sie ist als eine der am höchsten schmelzenden binären Verbindungen besonders ein-

---

[1]) K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, *233* [1931].

gehend auf ihre Rekrystallisationsverhältnisse bei hoher Temperatur bis zum Schmelzpunkt untersucht[1]).

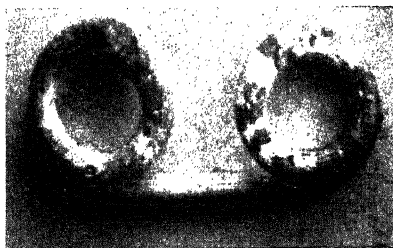
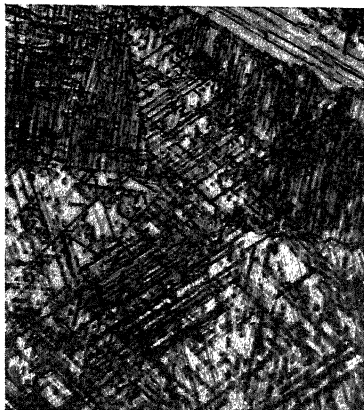
Oberhalb von 2500° abs. beginnt bei TaC-Drähten, welche aus der Gasphase aufcarburiert sind, ein im Röntgenbild deutlich wahrnehmbares Kornwachstum. Bei etwa 3000° abs. können TaC-Krystalle von mehreren Millimeter Länge erhalten werden, welche sich über den ganzen Drahtquerschnitt erstrecken. Diese regulären Krystalle spalten leicht nach der Würfel-

Schliffbilder von Tantalcarbid.

Fig. 26 a. Rekrystallisierte Tantalcarbidwendel. Vergrößerung 500.

Fig. 26 b. Dieselbe Wendel. Vergrößerung 30.

fläche. Die aufgekohlten TaC-Drähte weisen in keinem Falle eine bevorzugte Orientierung auf; die Struktur des Ausgangsdrahtes ist ohne Einfluß auf die Struktur des TaC-Drahtes. Innere Spannungen der TaC-Drähte, welche durch Recken oder Verdrillen dieser Drähte vor dem Carburieren entstanden sind, bedingen ein starkes Verwerfen beim Carburieren, ohne jedoch auf die Krystallisation des TaC selbst einen Einfluß zu haben. Die Carburierung findet unter starker Volumenvergrößerung statt.

Werden TaC-Drähte oder Wendeln bei der Brenntemperatur der gasgefüllten Glühlampen gebrannt, dann tritt stets eine sehr starke Rekrystallisation ein. Besonders in Projektionslampen, welche eine höhere Brenntemperatur haben als normale Nitralampen, haben die Krystalle eine maximale Länge von 2 mm, wobei sie den ganzen Drahtquerschnitt bei einem Durchmesser von etwa 1 mm erfüllen können. In den Fig. 26 a, b, c sind Schliffe durch eine solche Wendel angegeben, welche die grobkrystallinische Struktur zeigen.

[1]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].

Ein aus der Schmelze erstarrtes Tantalcarbid zeigt gleichfalls eine grobkrystalline Struktur mit Ätzfiguren auf den Krystallflächen. Das

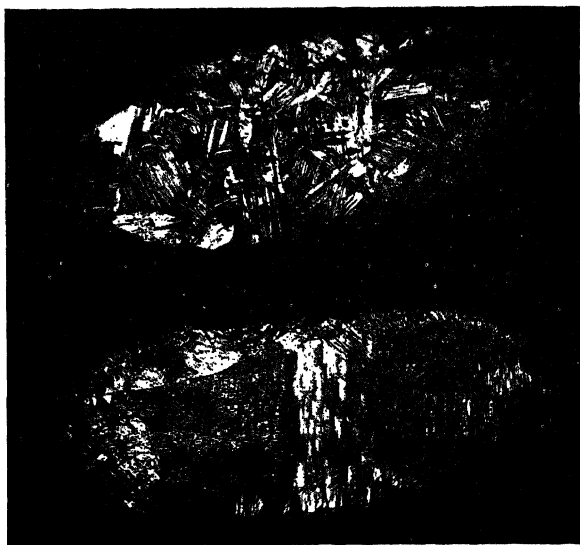



Fig. 26 c. Dieselbe Wendel. Vergrößerung 2.5.

Fig 26 d. Aus der Schmelze erstarrtes Tantalcarbid. Vergrößerung 500.

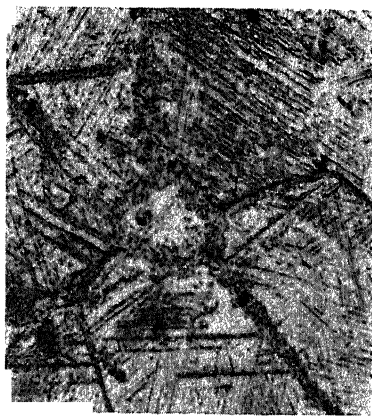



Fig. 27. Schliffbild von aus der Schmelze erstarrtem Niobcarbid. Vergrößerung 360.

gleiche ist beim Niobcarbid der Fall, wie die Fig. 26d und 27 zeigen. Die Ätzung ist wie bei allen anderen im folgenden beschriebenen Carbiden mit einer alkalischen Ferricyankalilösung vorgenommen.

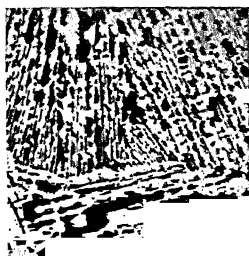



Fig. 28. Schliffbild von Zirkoncarbid. Schmelzpunkt 2700°. Vergrößerung 250.

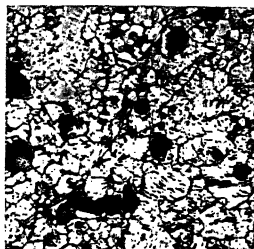



Fig. 29. Schliffbild von Zirkoncarbid. Schmelzpunkt 3805°. Vergrößerung 160.

b) Die Systeme Titan-Kohlenstoff, Zirkon-Kohlenstoff und Hafnium-Kohlenstoff.

Im Gegensatz zu den Carbiden der 4. Gruppe macht sich hier eine Löslichkeit von Kohlenstoff im Carbid bemerkbar, die bei dem Zirkoncarbid am stärksten auftritt[1]), welches durch Kohlenstoffaufnahme seinen Schmelzpunkt von 3800° abs. auf etwa 2700° erniedrigt. Beim Abkühlen tritt Ausscheidung von Kohlenstoff ein, wie Fig. 28 im Vergleich zu Fig. 29 zeigt. Der beim Schmelzen gelöste Kohlenstoff wird beim Erstarren als Graphit perlschnurartig wieder zum Teil ausgeschieden.

Fig. 30. Schliffbild von aus der Schmelze erstarrtem Titancarbid. Vergrößerung 500.

[1]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

Titancarbid[1]) (vgl. Fig. 30) und Hafniumcarbid[2]) verhalten sich ähnlich.

c) Die Systeme Wolfram-Kohlenstoff und Molybdän-Kohlenstoff.

Die einzelnen Wolframcarbide sowie die möglichen Eutektika sind bereits im Kapitel II bei den Methoden ihrer Herstellung besprochen

Fig. 31. Schmelze im System Wolfram-Kohlenstoff mit 0.23% C. Vergrößerung 750.

Fig. 32. Schmelze im System Wolfram-Kohlenstoff mit 1.18% C. Vergrößerung 750.

worden, wo auch in Fig. 1 das von Sykes aufgestellte Zustandsdiagramm wiedergegeben ist. Es sollen daher hier nur die Gefügebilder dieses Systems gezeigt werden[3]) (Fig. 31—36). Schmelzen mit einem höheren Kohlenstoffgehalt als von 4,3% lassen sich nicht herstellen. Ist das Ausgangsmaterial kohlenstoffreicher oder besteht es aus reinem WC und Ruß, dann schmelzen aus diesem Gemisch Schmelzkügelchen heraus, die im Höchstfalle 41.3 Atom-% C enthalten (vergl. Kapitel II). Freier C ist in keinem der gut durchgeschmolzenen Reguli nachzuweisen.

Mit zunehmendem C-Gehalt der Schmelzen zeigt sich eine zunehmende Resistenz gegen Ätzmittel. Die Struktur ist weitgehend von den Abkühlungsbedingungen abhängig. Fig. 31—36 zeigen die Metallschliffe mit verschiedener C-Konzentration.

[1]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

[2]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule, Berlin 1931.

[3]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].

Das Röntgenbild ergibt bei den Legierungen unterhalb von 33.3 Atom-% C in allen Fällen das Vorhandensein von W und W_2C. Bei der Legierung von 32.5 Atom-% zeigte sich das Gitterspektrum

Fig. 33. Schmelze im System Wolfram-Kohlenstoff mit 1.94% C. Vergrößerung 750.

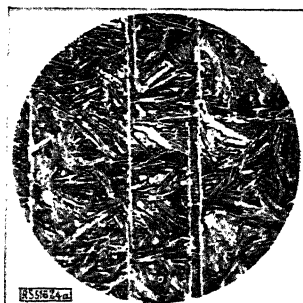



Fig. 34. Schmelze im System Wolfram-Kohlenstoff mit 4.37% C. Vergrößerung 750.

Fig. 35. Sehr schwer ätzbare Diwolframcarbidkrystalle. Vergrößerung 200.

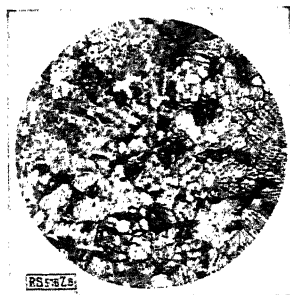



Fig. 36. Leicht ätzbare Diwolframcarbidkrystalle. Vergrößerung 200.

des reinen W_2C. Oberhalb von 33.3 Atom-% C zeigte das Röntgenbild W_2C und WC nebeneinander. Andere Krystallarten als W, W_2C und WC sind in den Schmelzen nicht beobachtet worden[1]).

In metallographischer Hinsicht scheint auffällig, daß das Carbid W_2C in zwei verschieden anätzbaren Formen vorkommt. Fig. 35 zeigt

[1]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. 34, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. 20, 487 [1928].

das Carbid W_2C, welches nur äußerst schwer mit einer alkalischen Ferricyankalilösung angeätzt werden kann. Nach 10 Minuten langem Anätzen kommen die Korngrenzen stark hervor, die Krystalle bleiben jedoch glatt ohne Ätzfiguren. Fig. 36 zeigt die W_2C-Krystalle in einer eigenartigen Parallelriffelung, welche schon nach etwa 3 Minuten langem Ätzen in derselben alkalischen Ferricyankalilösung stark

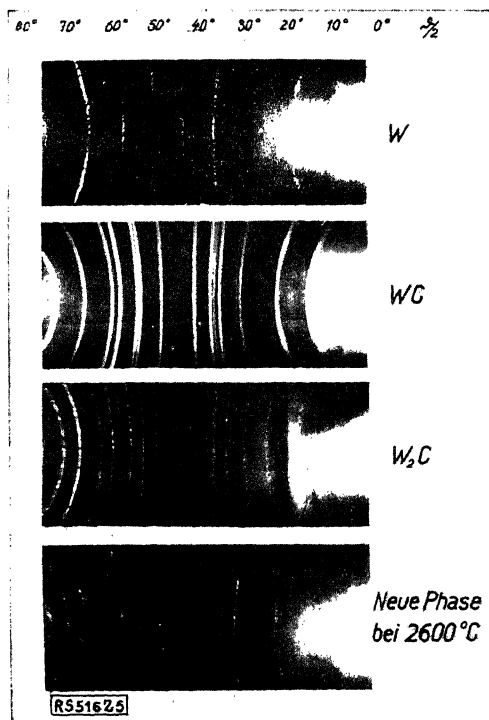



Fig. 37. Debye-Scherrer-Röntgenogramm der Wolframcarbide.

hervortritt. Daß es sich in beiden Fällen um die gleiche W_2C-Modifikation handelt, ist röntgenographisch nachgewiesen. Das unterschiedliche Verhalten läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß bei der starken Anisotropie des W_2C Flächen mit verschiedener Lösungsgeschwindigkeit angeschliffen sind.

Das Carbid W_2C zeigt bei 2400^0 C eine allotrope Umwandlung, die durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, durch Messung

des minimalsten Partialdrucks eines Kohlenwasserstoffs bei der Aufkohlung von Wolframdrähten und vor allem röntgenographisch von K. Becker nachgewiesen wurde. Das β-W_2C bildet oberhalb von 2400° C durch Laue-Aufnahmen nachweisbare große Krystalle, die beim Abkühlen unter hörbarem Klingen in ein kleinkrystallines Gefüge von α-W_2C zerfallen.

Fig. 38. Aus der Schmelze erstarrtes Titannitrid. Vergrößerung 500.

Die Röntgenbilder der im System W-C beständigen Phasen sind nach K. Becker in Fig. 37 gezeigt[1]).

Das System Molybdän-Kohlenstoff ist metallographisch wesentlich weniger eingehend untersucht worden. Eine röntgenographische Untersuchung von Westgren und Phragmén ergab analoge Verhältnisse wie bei dem System Wolfram-Kohlenstoff und zeigte, daß auch hier bei Zimmertemperatur nur eine Verbindung Mo_2C und Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt, wahrscheinlich MoC, bestehen. Die Verbindung MoC zerfällt analog dem WC beim Schmelzen in Mo_2C und höhere Carbide[2]).

2. Die Systeme mit Stickstoff.

In den Systemen Metall-Stickstoff bilden die Metalle der 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems analog den Carbiden gleichfalls nur eine einzige beständige binäre Verbindung[3]). Die Metalle der 6. Gruppe Wolfram und Molybdän dagegen bilden mehrere, allerdings wesentlich weniger beständige Nitride. Wie Fig. 38, ein Schliffbild von Titannitrid, zeigt, ist die Struktur der hochschmelzenden Nitride, welche sich nur auf die 4. und 5. Gruppe beschränken, jener der Carbide vollkommen gleichartig.

[1]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallk. **20**, 487 [1928].
[2]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930].
[3]) E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 293 [1925].

3. Die Systeme mit Bor.

Im Gegensatz zu den Systemen mit Kohlenstoff und mit Stickstoff existieren im System Metall-Bor vermutlich mehrere Verbindungen, die aber bis jetzt nicht einwandfrei näher definiert sind. Nach dem im Kapitel III beschriebenen Aufwachsverfahren wurden zwar reine Boride des Zirkons und Hafniums hergestellt, aber ihre Zusammensetzung nicht näher untersucht[1]).

4. Die Systeme Carbid-Carbid.

Über die interessanten Systeme dieser hochschmelzenden Carbide untereinander und über die Systeme Carbid-Nitrid liegen eingehende Untersuchungen vor[1])[2])[3]). Es wurden Carbidgemische oder Carbid-Nitridgemische nach der früher bei den Schmelzpunktsbestimmungen beschriebenen Methode zu Stäben gepreßt, hochgesintert und dann die Schmelzpunkte bei der Aufnahme der Soliduskurve nach der Bohrloch-Methode bestimmt. Außerdem wurden die Schmelzprodukte metallographisch und röntgenographisch untersucht. Durch diese kombinierten Verfahren sind in ähnlicher Weise von Ruff[4]) und seinen Schülern Systeme hochschmelzender Oxyde untersucht worden.

a) Das System Tantalcarbid-Wolframcarbid.

Bei der Untersuchung über die Systeme beider Carbide untereinander[2])[3]) gelangte stets von den Wolframcarbiden das W_2C zur Anwendung, das sich — im Gegensatz zu WC — beim Schmelzen nicht zersetzt. Die molekulare Zusammensetzung der TaC-W_2C-Gemische wurde in einfachen Mengenverhältnissen variiert. Tabelle 23 gibt die wahren Schmelzpunkte in Abhängigkeit davon wieder.

Tabelle 23.

Molekularanteile $TaC : W_2C$	0 : a	1 : 1	3 : 20	1 : 2	1 : 1	2 : 1	4 : 1	8 : 1	a : 0
Schmp. abs.	3130°	3050°	3220°	3220°	3485°	3680°	3860°	3975°	4150°

[1]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].
[2]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930].
[3]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule, Berlin 1931.
[4]) O. Ruff, H. Stephan, H. Woytnick, Ztschr. anorgan. Chem. **181**, 215 [1928].

In Fig. 39 ist das Ergebnis graphisch dargestellt. Die Schmelzpunkte liegen vom Tantalcarbid abwärts zunächst auf einer geraden Linie, welche aber nicht auf den Schmelzpunkt des reinen W_2C zuläuft, sondern ihn unterhalb 15% TaC unterschreitet und bei 6% wieder zu steigen anfängt. Es dürfte also entweder ein Eutektikum oder Mischkrystallbildung in allen Verhältnissen mit Schmelzpunktsminimum vorliegen; ob nun innerhalb der begrenzten und lückenlosen Mischkrystallreihe Doppelcarbide als Verbindungen vorkommen, ist eine offene Frage. Dagegen zeigt das Schliffbild des rasch auf Zimmertemperatur abgekühlten Schmelzgutes in Fig. 40 (1 : 1) zwei Gefügebestandteile, und zwar einen dunkleren, der schon von Ferricyankali angegriffen wird, und einen helleren, der nur mit Salpeterflußsäure anätzbar ist. Das Bild deutet also darauf hin, daß bei Zimmertemperatur jedenfalls ein Zerfall der Mischkrystalle eingetreten ist. Im Einklang damit steht die röntgenographische Untersuchung, die bei hohem W_2C-Gehalt die Interferenzen der beiden Carbide nebeneinander, von 80 Molekularprozenten TaC an nur die Interferenzen dieses Carbides zeigt, woraus man auf eine mindestens teilweise Entmischung beim Schmelzen schließen muß.

Fig. 39. Das System Diwolframcarbid-Tantalcarbid.

Fig. 40. Aus der Schmelze erstarrtes Gemisch von Wolframcarbid-Tantalcarbid. Vergrößerung 360.

b) Das System Niobcarbid-Wolframcarbid.

Fig. 41 zeigt den Verlauf der Schmelzpunkte. Man sieht, daß der Verlauf dem des vorher untersuchten Systems ähnelt, ein Ergebnis,

das bei der Verwandtschaft der beiden Metalle Niob und Tantal verständlich ist.

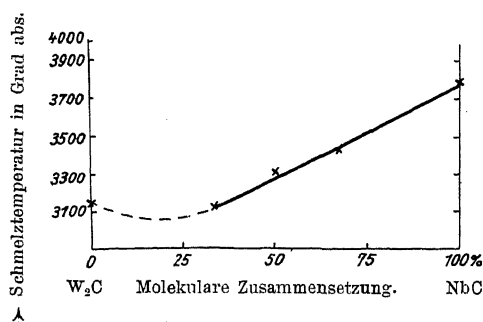



Fig. 41. Das System Diwolframcarbid-Niobcarbid.

c) Das System Zirkoncarbid-Wolframcarbid.

Die Schmelzpunkte zeigt Tabelle 24.

Tabelle 24.

Molekularanteile ZrC : W_2C	0 : a	1 : 1	4 : 1	a : 0
Schmp. abs.	3130°	3130°	3130°	3805°

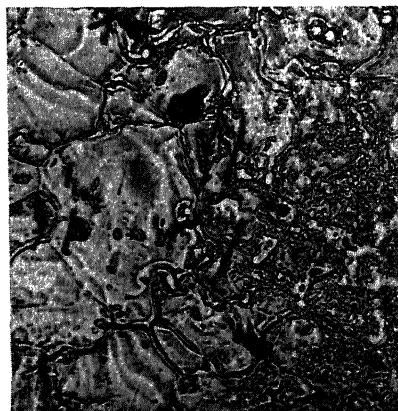



Fig. 42. Aus der Schmelze erstarrtes Gemisch von Wolframcarbid-Zirkoncarbid. Vergrößerung 360.

Die untersuchten Gemische zeigen stets schon beim Schmelzpunkt des Wolframcarbides ein Herausfließen aus dem Bohrloch mit unmittelbar darauffolgendem Durchschmelzen des Stabes; bei der Zusammensetzung 4 ZrC + 1 W_2C trat das Durchschmelzen erst etwa 100° höher auf, eine Tropfenbildung im Bohrloch war jedoch schon vorher zu beobachten. Daraus ist zu schließen, daß die beiden Carbide im krystallinen Zustand beim Schmelzpunkt keine Löslichkeit oder Misch-

krystallbildung zeigen. Fig. 42 zeigt im Schliff, daß auch bei Zimmertemperatur zwei Gefügebestandteile vorhanden sind.

d) Das System Niobcarbid-Tantalcarbid.

Die in Fig. 43 wiedergegebenen Schmelzpunktsmessungen lassen auf eine lückenlose Mischkrystallreihe schließen, die angesichts der nahen Verwandtschaft beider Carbide plausibel erscheint. Es sind nur wenige Zusammensetzungen untersucht worden.

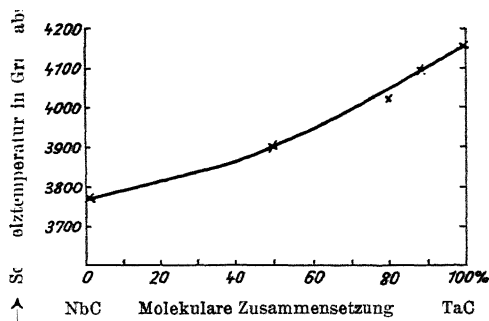



Fig. 43. Das System Niobcarbid-Tantalcarbid.

e) Das System Niobcarbid-Zirkoncarbid.

Die Schmelzpunkte der beiden Bestandteile sind nahezu identisch. Die Schmelzpunkte von drei untersuchten Mischungsverhältnissen (1 : 1, 2 : 1, 4 : 1) lagen praktisch bei ein- und derselben Temperatur. Mutmaßlich liegt eine Mischkrystallreihe vor.

f) Das System Tantalcarbid-Zirkoncarbid.

Die Werte der Schmelzpunkte zeigt Tabelle 25.

Tabelle 25.

Molekularanteile TaC : ZrC	0 : a	1 : 1	2 : 1	4 : 1	8 : 1	a : 0
Schmp. abs.	3805°	4045°	4048°	4205°	4180°	4145°

Das Bemerkenswerte an diesem System ist, daß es im Gegensatz zu den bisher untersuchten ein Maximum zeigt, das über den Schmelz-

punkten der Einzelbestandteile liegt, und zwar 60^0 über dem Schmelzpunkt des Tantalcarbides. Die Mischung 4 TaC — 1 ZrC (vgl. Fig. 44 a) hat somit einen noch 45^0 höheren Schmelzpunkt als das Hafniumcarbid. Mit den Gemischen von weniger als 50% Tantalcarbid wurden Bestimmungen nicht ausgeführt. Falls in den nicht untersuchten Gebieten keine Abweichungen vorliegen, deutet der in Fig. 44 wiedergegebene Verlauf der Schmelzpunkte auf eine konti-

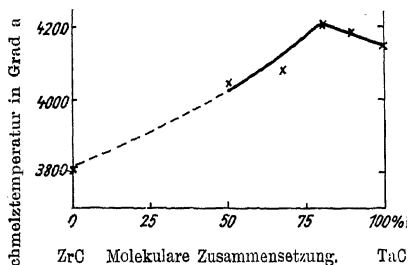



Fig. 44. Das System Zirkoncarbid-Tantalcarbid.

Fig. 44a. Das System Niobcarbid-Tantalcarbid. Vergrößerung 360.

nuierliche Mischkrystallreihe mit Schmelzpunktsmaximum hin. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß diese Mischkrystalle auch bei Zimmertemperatur erhalten bleiben. In der Fig. 45 sind die Röntgenogramme des Tantalcarbids und Zirkoncarbids sowie zweier Mischkrystalle von der Zusammensetzung 4 TaC + 1 ZrC sowie ZrC + TaC wiedergegeben. Aus Fig. 45 ist ersichtlich, daß ein einziges Gitter von demselben Typus wie der der Ausgangscarbide vorhanden ist. Um durch eine Präzisionsmessung die Verschiebung der Gitterkonstanten festzustellen, wurde diesen Mischkrystallen reines Tantalcarbid als Vergleichssubstanz beigemischt. Die entsprechenden Röntgenaufnahmen sind gleichfalls in Fig. 45 widergegeben. Aus der Linienverschiebung der Mischkrystalle gegenüber denen des reinen Tantalcarbides berechnen sich die Gitterkonstanten der beiden Mischkrystalle zu 4.55 Å für 4 TaC + 1 ZrC und zu 4.63 Å für TaC + ZrC. Das Vegardsche Additivitätsgesetz ist bei dieser Mischkrystallreihe streng erfüllt. Genau dieselben Verhältnisse liegen bei dem später zu besprechenden System TaC-HfC vor.

g) Das System Tantalcarbid-Hafniumcarbid.

Von diesem System wurde erwartet, daß die Schmelzpunkte ein ähnliches Maximum wie bei dem zuletzt untersuchten System zeigen, daß aber wegen des höheren Schmelzpunktes des Hafniumcarbides die Schmelztemperatur des Gemisches 4 : 1 an sich noch höher liegt.

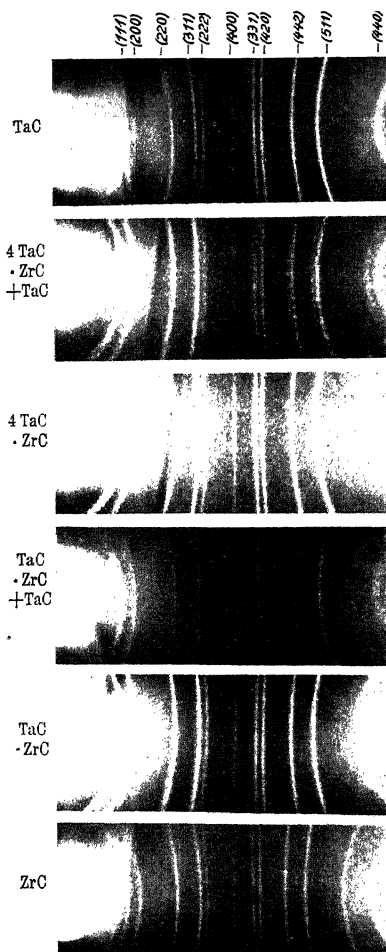



Fig. 45. Debye-Scherrer-Röntgenogramme im System Tantalcarbid-Zirkoncarbid.

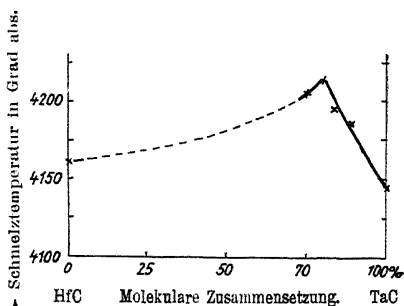



Fig. 46. Das System Hafniumcarbid-Tantalcarbid.

Fig. 47. Aus der Schmelze erstarrtes Gemisch von 4 TaC, 1 ZrC, 2 NbC. Vergrößerung 500.

Die gefundenen Werte zeigt Tabelle 26.

Tabelle 26.

Molekularanteile TaC : HfC	a : 0	3 : 1	4 : 1	5 : 1	8 : 1	0 : a
Schmp. abs.	4150°	4205°	4215°	4195°	4185°	4160°

In der Tat ist der Verlauf des Schmelzpunktes derselbe wie beim System Tantalcarbid-Zirkoncarbid, wie aus Fig. 46 hervorgeht.

Nur das Maximum wurde hier genauer eingeengt, und liegt mit 4215° abs. ziemlich genau bei einem Mischungsverhältnis von 4 : 1, ist aber an sich verhältnismäßig flach. Die höchste Temperatur liegt 55° über der Schmelztemperatur des höher schmelzenden Bestandteils. Ein Einfluß des höher liegenden Schmelzpunktes des Hafniumcarbides tritt also wider Erwarten nicht in Erscheinung. Immerhin ist der Schmelzpunkt des Gemisches 4 : 1 der höchste aller bisher bekannten Körper; mit ihm innerhalb der Fehlergrenze gleich ist der des Gemisches 4 TaC . ZrC. Röntgenographisch ergab sich, wie bereits gesagt, auch bei diesem System eine kontinuierliche Mischkrystallreihe.

h) Schmelzpunkt von ternären Carbiden.

Die Untersuchung dieser Gemische geschah lediglich aus dem Gesichtspunkt, etwa zu noch höheren Schmelzpunkten zu gelangen[2]). Aus diesem Grunde wurde für die eine Komponente des Gemisches 4 TaC + 1 ZrC genommen, dem das gleichfalls recht hoch schmelzende Niobcarbid in verschiedenen Verhältnissen hinzugefügt wurde. Die gefundenen Schmelzpunkte lagen jedoch sämtlich zwischen jenen der beiden bezw. drei Bestandteile. Dasselbe war der Fall bei anderen Verhältnissen dieser drei Einzelcarbide. Die Struktur eines Gemisches aus 4 TaC . 1 ZrC und 2 NbC (Schmelzpunkt 4010°) gibt Fig. 47 wieder; in ihr sind mindestens zwei Bestandteile zu erkennen.

5. Die Systeme Carbid-Nitrid.

Weiterhin wurden auch Systeme von Carbiden und Nitriden untersucht[1]), und zwar die Systeme Titannitrid-Titancarbid und Tantalnitrid-Tantalcarbid. Die für die Schmelzpunkte gefundenen Zahlenwerte sind in den Tabellen 27 und 28 zusammengestellt.

[1]) C. Agte, K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 233 [1931].

[2]) C. Agte, Dissertation Techn. Hochschule, Berlin 1931.

Tabelle 27.

TiN	T = 3220° abs.
0.8 Mol TiN + 0.2 Mol TiN	T = 3379° abs.
0.5 Mol TiN + 0.5 Mol TiN	T = 3455° abs.
0.33 Mol·TiN + 0.67 Mol TiN	T = 3415° abs.
TiC	T = 3410° abs.

Tabelle 28.

TaN	T = 3360° abs.
0.5 Mol TaN + 0.5 Mol TaC	T = 3580° abs.
TaC	T = 4150° abs.

Der Schmelzpunkt eines Gemisches gleicher molekularer Mengen von TaC und TaN liegt somit zwischen denen der Einzelkomponenten. Aussagen über die in diesem System vorkommenden Phasen lassen sich auf Grund des einen Meßpunktes nicht machen. Die röntgenographische und metallographische Untersuchung des aus gleichen Molanteilen bestehenden Gemisches zeigt, daß bei Zimmertemperatur keine stabilen Mischkrystalle bestehen. Das in Fig. 48 wiedergegebene Schliffbild läßt deutlich zwei Bestandteile erkennen, von denen sich der eine als geschmolzene Masse an den Korngrenzen abgelagert hat.

Fig. 48. Aus der Schmelze erstarrtes Gemisch von Titannitrid-Tantalcarbid. Vergrößerung 50.

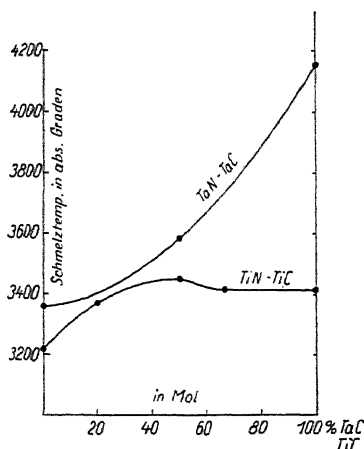



Fig. 49. Das System Titannitrid-Tantalcarbid und Titannitrid-Titancarbid.

Die in Fig. 49 dargestellte Soliduskurve des Systems Titancarbid-Titannitrid durchläuft bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 ein

Maximum, welches allerdings nur 45° über dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Komponente, des Titancarbids, also innerhalb der Meßfehler liegt. Dieses Maximum dürfte aber, ebenso wie die in den Systemen TaC-ZrC bezw. TaC-HfC beobachteten, durchaus reell sein, da eine mehrfache Wiederholung der Schmelzpunktsbestimmungen immer zu demselben Wert führte. Alle TiN-TiC-Gemische, mit Ausnahme des reinen Titancarbides, besitzen goldgelbe Farbe, bisweilen bei rötlichen Anlauffarben. Die Röntgenuntersuchung der Mischung 1 TiC + 1 TiN ergab das Vorhandensein von Mischkrystallen.

Die Mischung 0.8 Mol TiN + 0.2 Mol TiC verdient besondere Aufmerksamkeit, da sie ungefähr der Zusammensetzung des sogenannten Hochofenwürfels entspricht, für welchen in der Literatur allerdings nicht immer die gleiche Zusammensetzung angegeben wird[1]). Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß ein so zusammengesetzter Sinterkörper weder bezüglich eines abnormen Schmelzpunktes noch des Strukturbildes sich vor den übrigen Mischungen der gleichen Reihe irgendwie auszeichnet. Vorausgesetzt, daß ein im Verhältnis 4:1 hergestellter Sinterkörper mit dem Hochofenwürfel struktur-identisch ist, scheint dieser lediglich ein normaler Mischkrystall zwischen Titannitrid u. Titancarbid zu sein (Fig. 50).

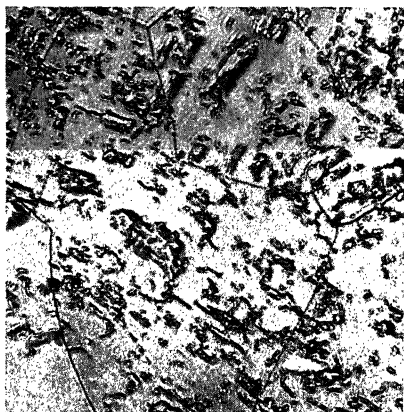



Fig. 50. Aus der Schmelze erstarrtes Gemisch von Titannitrid-Titancarbid.

6. Die Systeme Carbid-Metall der Eisengruppe.

a) Das System Wolframcarbid-Metall der Eisengruppe.

Mit der Besprechung der Systeme — hochschmelzendes Carbid-Metall der Eisengruppe — gelangen wir in ein Gebiet von überragender technischer Bedeutung. Legierungen mit einem hochschmelzenden

[1]) V. M. Goldschmidt, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen **1927**, 390.

Carbid, vor allem Wolframcarbid, und einem Hilfsmetall der Eisengruppe, vorzugsweise Kobalt, in bestimmten Zusammensetzungen, führen zu Stoffen von einer dem Diamanten nahekommenden Härte, verbunden mit einer genügend großen Zähigkeit, um diese neuen Hartstoffe als Schneidwerkzeuglegierungen benützen zu können. Da man bald nach ihrer Herstellung ihre überragende technische Bedeutung erkannte, setzte naturgemäß eine eingehende Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften ein, da diese am besten ein Bild ihrer technischen Verwendungsmöglichkeiten zu geben vermögen.

A. Herstellung durch Sintern.

Die Herstellung von Formstücken und Versuchskörpern dieser Zusammensetzung geschieht durch Sinterung bei in der Nähe des Schmelzpunktes des Hilfsmetalles liegenden Temperaturen auf metallisch-keramischem Weg, da infolge der großen Unterschiede in den Schmelzpunkten der beiden Legierungskomponenten Carbid-Eisenmetall ein Schmelzen der gesamten Legierung zu einer Verdampfung des Eisenmetalls führen würde.

Es ist bereits aus der keramischen Technik bekannt, daß aus Pulvern zusammengepreßte Körper durch Erhitzung auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes Produkte bilden, deren Krystallite einen innigen Zusammenhalt zeigen. Weitgehende Anwendung findet die Metallkeramik, wie man diese Art Verfahren neuerdings nennt[1]), in der Glühlampenindustrie. Es werden hier die später heiß gehämmerten Wolframstäbe gleichfalls auf dem Wege der Sinterung gepreßter Formkörper hergestellt. Es kann daher kein Wunder nehmen, daß bei der besonders guten Kenntnis dieses Verfahrens in der Glühlampenindustrie die Methode auch auf die Herstellung der Hartmetalle eben von dieser Industrie übertragen wurde[2]).

Die erste Legierung, bei der eine Sinterung eines hochschmelzenden Carbides unter Zusatz eines niedrig schmelzenden Hilfsmetalls durchgeführt wurde, ist nach einem Verfahren der Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. herzustellen[3]). Es werden Formstücke aus Wolframcarbid mit 3—7% Kohlenstoff und einem Hilfs-

[1]) F. Skaupy, Metallkeramik, Verlag Chemie, Berlin 1930.

[2]) A. Fehse, K. Schröter, Wissenschaftl. Veröffentl. d. Osram-Konzerns **2**, 207 [1931].

[3]) D. R. P. 420689 [1923].

metall, wie Eisen, Nickel, Kobalt, in Mengen bis höchstens 10% gepreßt und gesintert. Das genannte Patent liegt der Herstellung des Hartmetalls Widia zu grunde[1]). In einem Zusatzpatent der gleichen Gesellschaft wird eine Erhöhung des Hilfsmetallgehaltes auf 20% unter Schutz gestellt[2]).

Mit dem der Herstellung des Widia zugrunde liegenden Patent müssen wir uns nicht nur wegen der Bedeutung dieses Hartmetalles für die Zerspanungstechnik, sondern auch deswegen hier kurz beschäftigen, weil das verwendete Verfahren von grundsätzlicher Wichtigkeit für die Herstellung aller Sinterhartmetalle auf Carbidbasis unter Zusatz eines wesentlich niedriger schmelzenden Hilfsmetalles überhaupt ist. Denn nur die Zusammensetzung und die Herstellungsart gemeinsam scheinen diesem Hartmetall die Eigenschaften zu verleihen, die es aus der Reihe der anderen Schneidmaterialien heraushebt[1]). Die Herstellung ist in den Patentschriften sowie von Hoyt[3]) und Skaupy[4]) eingehend beschrieben worden.

Die dem Hartmetall Widia zu grunde liegenden Stoffe sind Wolfram, Kohlenstoff und ein Metall der Eisengruppe, von denen sich das Kobalt besonders gut bewährt haben soll[4]).

Zunächst wird das Wolfram in bekannter Weise aus reiner Wolframsäure durch Reduktion mittels Wasserstoff hergestellt[3])[5]). Nach Hoyt[3]) soll das Metall eine Korngröße von 3—8 μ haben, während es nach Skaupy[4]) zweckmäßiger feinkörniger ist, da die Feinkörnigkeit und Korngrößenverteilung des später hergestellten Carbides von wesentlicher Bedeutung für die Güte des Hartmetalles sein soll. Bekanntlich hat man es durch Wahl der geeigneten Reduktionsbedingungen in der Hand, jegliche gewünschte Korngröße des Wolframmetallpulvers zu erzeugen[6]). Von Einfluß ist hierbei z. B. die Geschwindigkeit des überströmenden Wasserstoffes, die Beschickungsmenge und die Reduktionstemperatur[7]). Bei niederer Temperatur

[1]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

[2]) D. R. P. 434527 [1923].

[3]) S. L. Hoyt, Trans. Americ. Inst. min. met. eng. **9** [1930]; General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[4]) Skaupy, Metallkeramik, Verlag Chemie, Berlin 1930.

[5]) J. Smithells, Tungsten, London 1926. — H. Alterthum, Wolfram, Braunschweig 1925. — Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie, System-Nr. 54, Verlag Chemie, Berlin 1933.

[6]) H. Alterthum, Ztschr. angewandte Chemie **42**, 275, 308 [1929].

[7]) wie 5, vgl. auch D. R. P. 276059.

entsteht (800°) ein feinkörniges, schwarzes, bei höheren Temperaturen (1000° C) ein graues, grobkrystallines Pulver.

In der gleichen Weise wird das Kobaltpulver durch Reduktion des reinen Oxydes mittels Wasserstoff hergestellt[1]).

Das Wolframpulver wird nunmehr mit der zur Bildung des Wolframmonocarbides erforderlichen Kohlenstoffmenge gemischt und in einer nicht oxydierenden Atmosphäre, also zweckmäßig im Kohlerohrofen, erhitzt[1]) (vergl. Kapitel II, A), um eine Carbidbildung zu erzwingen. Die Zeit, die zur vollständigen Carburierung notwendig ist, hängt wesentlich von der Carburierungstemperatur ab[1]). Bei 1500° C sind 3 Stunden ausreichend. Die Carburierung läßt sich auch in gasbeheizten Schamottetiegeln durchführen[2]), wobei aber die Wände mit Kohlegries auszukleiden sind, um einen den Kohlenstoff beeinflussenden, schädlichen Luftzutritt zu verhindern. Nach Angaben des D. R. P. 434527 (vgl. Kapitel IX) läßt sich das Wolframmonocarbid auch durch Überleiten von Leuchtgas oder Wasserstoff, der durch Benzol geleitet oder auf andere Weise mit Kohlenwasserstoffen beladen wird, herstellen[3]).

Dem Wolframcarbid wird nunmehr eine geringe Menge Kobalt zugegeben; nach der Patentschrift hat sich ein Gehalt von 5% als besonders vorteilhaft erwiesen, da dadurch sehr harte Körper von genügender Festigkeit als Endprodukt erhalten werden. Die Mischung wird längere Zeiten in einer Kugelmühle gemahlen. Nach Angaben von Hoyt[1]) sind Stahlmühlen und Stahlkugeln vorteilhafter als solche aus Porzellan. Nach Ansicht des gleichen Verfassers wird durch den Mahlprozeß nicht nur eine Verkleinerung des Mahlgutes erreicht, sondern es tritt auch ein Verschmieren der Wolframcarbidkörner durch das Kobaltpulver ein, was dadurch bewiesen wird, daß die umhüllten, an sich unmagnetischen Carbidkörner nunmehr mit dem Magneten herausgezogen werden können. Beim Mahlprozeß in Stahlmühlen tritt eine geringe Aufnahme von Eisen ein[1]). Nach Angaben von Skaupy[2]) ist ein Naßmahlen der Mischung zweckmäßig; in einem Patent[4]) ist das Ausmahlen von Hartmetallpulvern unter Zusatz einer bei niedriger Temperatur unzersetzt verdampfenden

[1]) S. L. Hoyt, Trans. Americ. Inst. min. met. eng. **9** [1930]; General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[2]) F. Skaupy, Metallkeramik, Verlag Chemie, Berlin 1930.

[3]) Vgl. auch Hilpert, Orenstein, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1669 [1913].

[4]) D. R. P. 531921 [1930].

organischen Flüssigkeit, wie Methylenchlorid, unter Schutz gestellt worden.

Nach dem Mahlen werden die Mischungen, wie es aus der Glühlampentechnik bei der Herstellung der Wolframstäbe bekannt ist, unter der hydraulischen Presse in Preßformen aus gehärtetem Stahl gepreßt[1]). Nach dem Pressen werden sie nach einer Patentschrift[2]) bei einer Temperatur von 700—1100° C, zweckmäßig 900° C, vorgesintert. Dabei verändern die Preßlinge noch nicht ihre Dichte, jedoch werden sie ganz wesentlich fester und härter. Die Härte ist jedoch noch so gering, daß die Stücke nach dem Vorsintern mit den üblichen Werkzeugen und mit den gebräuchlichen Bearbeitungsverfahren verformt werden können[3]). Da die Temperatur der Vorsinterung bereits so hoch ist, daß reines Kobalt wenigstens teilweise sintert, wie aus verschiedenen Arbeiten geschlossen werden darf[4]) [5]) [6]) [7]), wird angenommen, daß der Härteeffekt im wesentlichen auf die Gegenwart des Kobalts zurückzuführen ist[8]).

Im vorgesinterten Zustand werden nun die Preßlinge zu gebrauchsfertigen Formstücken zerschnitten, geteilt oder bearbeitet, z. B. durch Schleifen, Drehen usw. Dem Werkzeug werden dabei schon die Winkel angeschliffen sowie möglichst die endgültige Form gegeben, um eine mit hohem Zeitaufwand verbundene weitere Formgebung der hochgesinterten und dann sehr harten Stücke tunlichst zu vermeiden[3]). Es wird naturgemäß angestrebt, den bei der Formgebung entstehenden Abfall möglichst gering zu halten[3]). Bei der Formgebung ist zu beachten, daß bei der nachfolgenden Sinterung ein nicht unerheblicher Schwund von etwa 20% eintritt[3]).

Neuerdings ist auch in mehreren Patentschriften (vgl. Kapitel IX) vorgeschlagen worden, die Formgebung unter Vermeidung der Vorsinterung vorzunehmen. Es ist jedoch nicht bekannt geworden, ob diese Verfahren eine praktische Bedeutung gewonnen haben.

[1]) J. Smithells, Tungsten, London 1926. — Mennicke, Die Metallurgie des Wolframs, Berlin 1914.

[2]) D. R. P. 481212 [1925].

[3]) F. Skaupy, Metallkeramik, Verlag Chemie, Berlin 1930.

[4]) Sauerwald, Ztschr. anorgan. Chem. **122**, 277 [1922].

[5]) Garre, Ztschr. anorgan. Chem. **161**, 152 [1927].

[6]) J. Smithells, A. W. Pitkin, P. Avery, Inst. Met. **38**, 85 [1927].

[7]) Hedvall, Ztschr. phys. Chem. A **123**, 33 [1926].

[8]) S. L. Hoyt, Trans. Americ. Inst. min. met. eng. **9** [1930]; General Elektr. Co. Res. Labor. Nr. 535 [1930].

Nach der Formgebung erfolgt die letzte Operation der Hartmetallherstellung, das Hochsintern. Dieses wird in einer gegen Oxydation geschützten Gasatmosphäre, wie Wasserstoff, Argon, Stickstoff, Leuchtgas, Kohlenoxyd oder bei Einbettung in Kohlenstoff oder dergl. vorgenommen[1]). Dadurch wird der Sinterungspunkt des Wolframcarbides derart erniedrigt, daß die Sinterung zu festen Körpern bei Temperaturen eintritt, die mehr als 1000° tiefer als der Schmelzpunkt des reinen Carbides liegen. Nach den Angaben der Patentschrift sind zur Herstellung harter Produkte großer Schneidfähigkeit Temperaturen von 1400—1600° C erforderlich, die etwa 1—2 Stunden eingehalten werden müssen. Das Hartmetall ist nunmehr gebrauchsfertig und kann seinem Verwendungszweck zugeführt werden. Über die Vorgänge, die bei der Sinterung der Hartmetalllegierungen vom Typus der Wolframcarbide mit einem Eisenmetall auftreten, wird im folgenden Abschnitt berichtet werden.

Erwähnt sei, daß Hartmetalle der gleichen Zusammensetzung, wie der hier beschriebenen, auch dadurch hergestellt werden können, daß das Pulver bei hohen Temperaturen, die denen der Sinterung etwa entsprechen, verdichtet wird (vgl. Kapitel IX). Die Verdichtung wird in Kohleformen durchgeführt[2]). Die Produkte sind nicht nur dichter, sondern auch härter und finden gleichfalls technische Verwendung. Das Verfahren ist unter Patentschutz gestellt worden[3]). Allerdings ist nur die Herstellung kleinerer und nicht komplizierter Formstücke auf diese Weise möglich.

B. Metallographie der WC-Co-Legierungen.

Über den Aufbau der Legierungen, die nach dem im vorgehenden beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, liegen bisher folgende Angaben in der Literatur vor. Bei röntgenographischen Untersuchungen von Hartmetallen dieser Art konnten zwei Bestandteile, das Wolframcarbid WC und Kobalt, nachgewiesen werden[4]). Eingehende metallographische Untersuchungen der ganzen Reihe WC—Co stammen von Wyman und Kelley[5]). Nach ihren Angaben sind die

---

[1]) D. R. P. 420689 [1923].

[2]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[3]) O. Diener, D. R. P. 504484 [1928]; E. P. 294068 [1928].

[4]) K. Becker, Vortrag Bunsengesellschaft, Dresden 1928, erwähnt bei F. Skaupy, Metallkeramik, Verlag Chemie, Berlin 1930.

[5]) L. L. Wyman, F. C. Kelley, Journ. Inst. min. met. eng. 208 [1931]; General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 539 [1930]; Techn. Publ. Americ. Inst. min. met. eng. Nr. 354 [1930].

Proben auf die gleiche Weise wie bei der Fabrikation der Hartmetalle hergestellt, nämlich durch $1^1/_2$-stündige Sinterung bei 1400° C in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Proben lagen dabei in Graphitschiffchen in Al_2O_3 eingepackt, was eine Änderung des Kohlenstoffgehalts verhindern soll. Ferner erwähnen sie Untersuchungen an einem Material, das nach dem Sintern in einer Flamme von atomarem Wasserstoff geschmolzen wurde, sowie an Proben, die unter Druck gesintert wurden. Über die Löslichkeit von Co in WC machen sie keine Angaben, doch ist auf ihren Schliffbildern bereits bei 6% Co ein zweiter Bestandteil zwischen den WC-Körnern zweifelsfrei erkennbar. Der Anteil dieses zweiten Bestandteiles wächst mehr und mehr und bildet eine geschlossene Grundmasse, zwischen die die Wolframcarbidkörner eingelagert sind. Diese Masse ist bis zu 55% Co homogen, ohne daß die verschiedensten Ätzmittel irgendeine Struktur entwickeln können. Die Legierungen mit mehr als 55% Co bis etwa 80% Co (genaue Angaben darüber werden nicht gemacht) schmelzen bei den verwendeten Sintertemperaturen von 1400° C. Infolgedessen ist das Gefüge naturgemäß ein anderes. Es treten in dieser Masse eutektische Strukturen verschiedener Art auf[1]). Da auf den Schliffbildern der Proben mit 70% und mehr Co die WC-Körner in ihrer ursprünglichen Form nach dem Sintern nicht mehr zu erkennen sind, darf angenommen werden, daß diese Proben vollkommen geschmolzen waren. Daraus würde folgen, daß flüssiges Kobalt WC mindestens bis zu diesem Betrage löst.

Wyman und Kelley[2]) geben keine klare Deutung ihrer Schliffbilder. Sie kommen zu dem Schluß, daß der bindende Bestandteil in den verkitteten Wolframcarbidstoffen gewöhnlich den flüssigen Zustand während des endgültigen Sintervorganges erreicht und dann aus in Kobalt gelöstem Wolframcarbid besteht. Es ist anzunehmen, daß beim Erstarren dieses kobaltreiche Kittmaterial eine feste Lösung von Wolframcarbid in Kobalt bleibt. Damit erklären sie die von ihnen besonders betonte Beobachtung, daß die an den Korngrenzen des WC liegende Kittmasse viel größer ist, als dem Kobaltgehalt entspräche. Den Schmelzpunkt der Kittmasse bezw. den Beginn ihres Schmelzintervalles geben sie auf Grund von Haltepunkten in Erhitzungs- und Abkühlungskurven zu ca. 1350° C, d. h. niedriger als

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[2]) L. L. Wyman, F. C. Kelley, Journ. Inst. min met. eng. 208 [1931]; General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 539 [1930].

die normale Sintertemperatur, an[1]). Ferner erwähnen sie, daß bei Röntgenuntersuchungen schon bei ganz geringem WC-Gehalt starke Verspannungen des Co-Gitters gefunden werden[2]).

Unter Benutzung dieser Ergebnisse[2]) werden folgende weitere Vorstellungen über das System WC-Co entwickelt[1]). Es wird als wahrscheinlich betrachtet, daß Co und WC ein Eutektikum bilden, das bei ca. 1350° C schmilzt. Die Zusammensetzung des Eutektikums wird nicht näher angegeben. Doch muß sie in der Nähe eines Kobaltgehaltes von 72.5% Co liegen, da im Schliffbild einer Legierung dieser Zusammensetzung das Eutektikum stark überwiegt (Fig. 51).

Fig. 51. Eutektische Struktur im System Wolframcarbid-Kobalt mit 27.5% WC, 72.5% Co.

Was die Technik der zur metallographischen Untersuchung brauchbaren Hartmetallschliffe anbetrifft, so waren beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden, bis diese den Grad der heutigen Vollkommenheit erreichte. Mit den üblichen Schleif- und Poliervorrichtungen sind jedenfalls keine ebenen Flächen und Hochglanzpolituren herzustellen. Die Entwicklung dieser Untersuchungstechnik verdankt man K. Schröter[3]), dessen Name auch mit der Erfindung des Widias eng verbunden ist.

Die metallographische Untersuchung der Hartmetalle erstreckt sich auf das Bruchgefüge, die Porosität und schließlich die Struktur, wie sie durch Anätzen entwickelt wird. Im Bruch zeigt das Widia ein samtartiges, feinkrystallisches Gefüge im Gegensatz zu dem im Schmelzfluß erzeugten Stellit, der mit bloßem Auge ein ziemlich grobkrystallisches Gefüge erkennen läßt. In Fig. 52 und 53 ist das Bruch-

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[2]) L. W. Wyman, F. C. Kelley, Journ. Inst. min. met. eng. 208 [1931]: General Electric. Co. Res. Lab. Nr. 539 [1930].

[3]) K. Schröter, Ztschr. Metallkunde **20**, 31 [1928]; Wissenschaftl. Veröffentl. d. Osram-Konzerns **1**, 132 [1930].

gefüge von mit einem Meissel zerschlagenen Hartmetall- und Stellitstücken einander gegenübergestellt[1]).

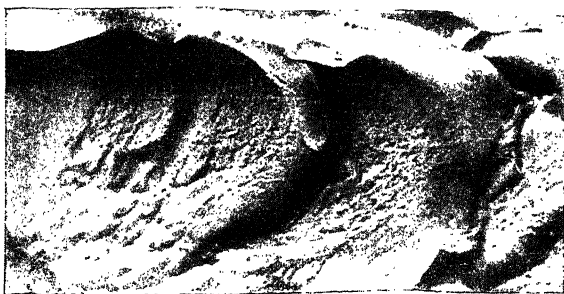



Fig. 52. Natürliches Bruchgefüge von Hartmetall.

Zur Herstellung eines Schliffes werden zerschlagene Bruchstücke in ein Kistchen mit Woodschem Metall oder Lötzinn eingebettet.

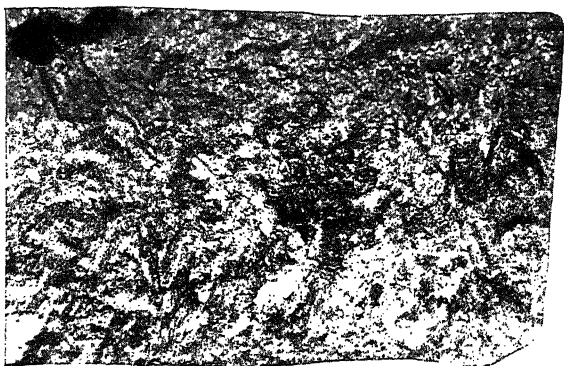



Fig. 53. Natürliches Bruchgefüge von Stellit.

An den eingebetteten Bruchstücken werden mit Carborundumscheiben (vgl. Kapitel X) ebene Flächen angeschliffen[2]). Die eigentliche Schliffherstellung erfolgt mittels einer Einrichtung, wie sie zum

[1]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929]; Werkzeugmasch. **33**, 177 [1929].

[2]) K. Schröter, Ztschr. Metallkunde **20**, 31 [1928].

Schleifen von Diamanten Verwendung findet. Es ist dies eine schnell umlaufende Scheibe aus Kupfer oder Gußeisen, auf die Diamantbort gegeben wird. Zunächst wird mit gröberen Aufschlämmungen des Diamantborts in Olivenöl vor-, dann mit feineren nachgeschliffen.

Bei Betrachtung der hochglanzpolierten ungeätzten Schliffe unter dem Mikroskop beobachtet man eine Anzahl dunkler Punkte, deren Größe und Häufigkeit den Grad der Porosität bestimmen (vgl. Fig. 54).

Fig. 54. Ungeätzter Schliff von Widia. Porosität. Vergrößerung 40.

Ob indessen die Porosität, wie es behauptet wird[1]), von so entscheidender Bedeutung für die Güte des Hartmetalles ist, erscheint zweifelhaft. Allerdings sind an Stücken mit größerer Porosität nur schwer saubere und scharfe Schneiden zu erhalten.

Zur Entwicklung des Gefüges der WC-Hartmetalle können alle Ätzmittel verwendet werden, die Wolfram und Wolframcarbid angreifen. Sehr klare Gefügebilder werden mittels alkalischer Ferricyankaliumlösung (vgl. Kapitel VII) sowie mit Gemischen von konzentrierter Salpeter- und Flußsäure erhalten. Das Gefüge des Hart-

[1]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929]; Werkzeugmasch. **33**, 177 [1929].

metalles Widia zeigt Abb. 55. Es sind zwei Strukturbestandteile zu erkennen, von denen der härtere, das Carbid, in einer weicheren Grundmasse, die nach den obigen Betrachtungen als stark kobalthaltig anzusehen ist, eingebettet liegt.

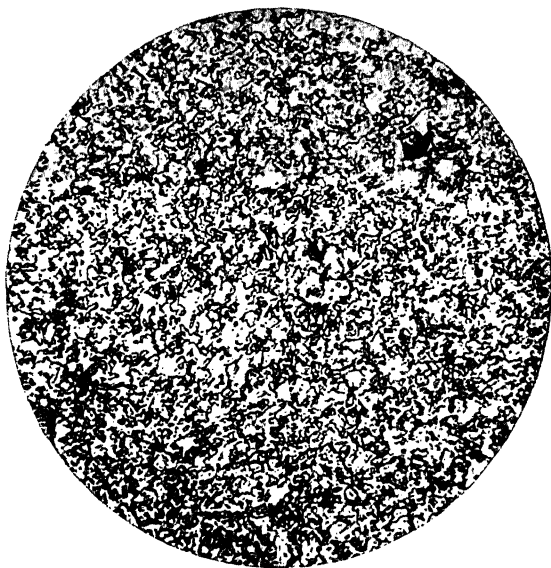



Fig. 55. Geätzter Schliff von Widia. Vergrößerung 750.

C. Chemische Eigenschaften der WC-Co-Legierungen.

Die WC-Co-Legierungen sind an der Luft bei hohen Temperaturen beständiger als Wolfram oder Wolframcarbid, woraus man auf eine gewisse Schutzwirkung des Hilfsmetalles Kobalt schließen muß[1]).

Das WC-Hartmetall ist gegen viele chemische Agenzien als widerstandsfähig anzusehen, eine Eigenschaft, die anwendungsfähig erscheint[1]). Die starken, wolframcarbidangreifenden oxydierenden Säuren und alkalischen oxydierenden Schmelzen greifen jedoch die WC-Co-Legierungen in der gleichen Weise an, wie das reine Wolframcarbid.

D. Die physikalischen Eigenschaften der Wolframcarbid-Kobalt-Legierungen.

Die große Bedeutung dieser Legierungen und im besonderen jener Legierung mit etwa 5% Kobalt, des Werkzeugmetalles Widia, als Höchst-

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

leistungswerkzeug, wird durch die besonderen physikalischen, vor allem mechanischen Eigenschaften dieses Hartmetalles bedingt. Ihre Kenntnis ist daher aus mancherlei Gründen wichtig. Sie liefert uns einmal eine Erklärung für die außerordentlich hohen Leistungen dieses Materials als Bearbeitungswerkzeug überhaupt, und zum anderen gibt sie uns wertvolle Hinweise dafür, in welcher Weise das Hartmetall bei den Zerspanungsvorgängen zu verwenden ist. Gerade die Vereinigung gewisser physikalischer Eigenschaften hebt das Hartmetall Widia aus der Reihe der anderen Schneidmaterialien heraus. In Erkenntnis dieses Umstandes sind daher die physikalischen Eigenschaften des Widias bereits eingehend untersucht worden. Hierüber liegt eine Fülle von Veröffentlichungen, und zwar sowohl von deutscher[1][2] (Widia) als auch amerikanischer Seite (Carboloy[3][4])) vor, die im Hinblick auf die kurze Geschichte der Wolframcarbidhartmetalle überraschen muß. Besonders eingehend ist die Härte und die Festigkeit, sowie Zähigkeit untersucht worden. Die Verbindung einer großen Härte mit einer relativ hohen Zähigkeit ist ja ein besonderes Kennzeichen des Widias.

Da die Untersuchung und Definition der Hartmetalle in der Hauptsache auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften erfolgt, sind diese im folgenden ausführlich besprochen, wobei zum Teil auch auf die zur Untersuchung dieser Stoffe entwickelten Methoden näher eingegangen ist.

α) Die Härte.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Hartmetalle ist ihre Härte, wie schon in der Bezeichnung für diese Gruppe von Stoffen im allgemeinen und in der Namensnennung einiger Hartmetalle im besonderen zum Ausdruck kommt. So drückt z. B. die Bezeichnung Widia aus, daß dieser Stoff dem Diamanten in der Härte recht nahekommt (Widia = wie Diamant).

Die einfachste Methode, die Härte von Stoffen zu kennzeichnen, ist die Einordnung derselben in die Mohssche Skala. Diese Skala ist indessen an sich recht willkürlich und gibt nur eine Reihe von 10 in der Härte unterschiedlichen Mineralien wieder, wobei der härteste Stoff, der Diamant, mit der Zahl 10 der Härteskala bezeichnet wird. Die Willkürlichkeit der Mohsschen Skala geht besonders deutlich

[1]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].
[2]) F. Skaupy, Metallkeramik, Verlag Chemie, Berlin 1930.
[3]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].
[4]) L. L. Wyman, F. C. Kelley, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 539 [1930].

aus der von Hoyt gegebenen Abhängigkeit der absoluten Härte nach Hertz von den Härtezahlen nach Mohs hervor (vgl. Fig. 56).

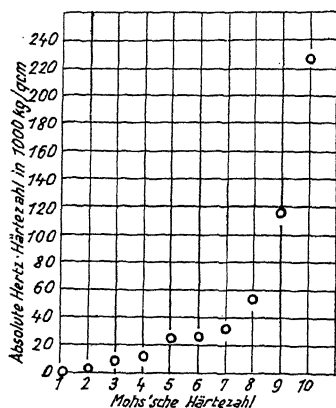



Fig. 56. Vergleich der Mohsschen Härteskala mit der absoluten Härteskala von Hertz.

Wir sehen aus dieser Abbildung, daß die größte Differenz in den absoluten Härten zwischen Korund und Diamant (9 und 10) liegt, und daß sie etwa ebenso groß ist, wie die zwischen Talg und Korund. Die Bemerkung, daß ein Stoff härter als Korund ist, besagt also nichts anderes als die Behauptung, daß der Quarz härter als Talg ist.

Widia liegt in der Mohsschen Skala zwischen dem Corund und dem Diamanten, da dieses Hartmetall den Corund zu ritzen vermag, aber nicht von diesem Mineral geritzt wird. Aus der leichten Ritzbarkeit des Widias mittels des Diamanten folgt aber, daß die Härte dieses Hartmetalls noch ziemlich weit von der des Diamanten entfernt ist. Die häufig in der Literatur angegebenen Härten der Hartmetalle nach der Mohsschen Skala mit 9.6—9.8 können also nur rohe Schätzungen sein[1]).

Eine häufig zur Härtemessung sehr harter Stoffe gebrauchte Methode ist die Ritzhärtenbestimmung, die meist mittels der Martensschen Prüfgeräte durchgeführt wird. Bei dieser Methode wird die unter definierten Prüfungsbedingungen mittels eines Diamanten bestimmter Form erzeugte Ritzbreite unter dem Mikroskop ausgemessen. Ein hartes Material gibt dabei natürlich einen schmäleren Ritz als ein weicheres. Bisher liegen genaue Angaben über die mittels dieser Methode gemessenen Härten der Hartmetalle, im besonderen des Widias, nicht vor.

In der Skala von Toulo und Rosivel, in der Korund den Wert von 1000 und der Diamant dagegen den Wert 140000 hat, wird die Härte des Widias mit 20000, höchstens aber 30000 beziffert, so daß das Widia also in der Härte näher an Korund als am Diamanten

[1]) O. Michael, Drahtwelt **23**, 275 [1930].

liegt[1]). Diese Werte stehen auch besser in Einklang mit der tatsächlichen Verschleißfestigkeit des Hartmetalls im Vergleich zum Diamanten, als die in der Literatur gemachten Angaben über die Mohs-Härte mit 9.6—9.7.

Aus der Beschreibung der bisher angegebenen Methoden geht hervor, daß die Härtemessung der Hartmetalle nur mittels Diamantprüfgeräten möglich ist. Die am häufigsten gebrauchte Methode ist die Rockwell-Prüfung[2][3]), die vor anderen Meßverfahren den Vorteil der außerordentlich schnellen Ausführbarkeit voraus hat. Eine Ausmessung von Eindrücken oder Ritzbreiten ist nicht erforderlich. Das Prüfgerät, bei dem im Prinzip die plastische Eindringungstiefe gemessen wird, zeigt an einer Meßuhr direkt die Härte an. Die Meßergebnisse sind bei sorgfältiger Versuchsausführung gut reproduzierbar.

Bei der üblichen Rockwell-Härteprüfung wird bekanntlich eine 150 kg-Last zur Eindringung der Diamantspitze in den zu prüfenden Werkstoff benutzt (Rockwell-Härte C). Jedoch ist diese Ausführung der Prüfung für Hartmetalle wenig geeignet, da dabei die Diamantspitze sehr leicht beschädigt werden kann. Dies liegt wesentlich in der Natur des Hartmetalls begründet, welches, wie alle Sinterprodukte, nicht vollkommen dicht ist[4]). Das Hartmetall zeigt daher stets Poren, die nicht nur zu einer gewissen Streuung in den gemessenen Härtezahlen Veranlassung geben, sondern auch der Grund dafür sein dürften, daß bei starker Belastung der Prüfdiamanten leicht ein Zerbrechen derselben stattfinden kann. Daher ist zur Schonung des Diamanten vorgeschlagen worden, statt der 150 kg-Last eine solche von nur 60 kg zu benutzen[2]), und die Ablesungen auf der für den Diamanten vorgesehenen C-Skala vorzunehmen. Die so gewonnenen Härtezahlen werden von Hoyt Rockwell-Härten A genannt. Die Messung der Rockwell-Härte A scheint sich nicht nur in Amerika, sondern auch in Deutschland als Prüfmethode mit Erfolg durchgesetzt zu haben. Die Methode hat aber gewisse Nachteile. So ist es bei dieser Versuchsausführung notwendig, abgeschliffene Oberflächen zu verwenden[3]), um so von der Rauhigkeit der Oberfläche unabhängig zu werden. Ein weiterer Nachteil bei der Benutzung der 60 kg-Last liegt darin, daß die Empfindlichkeit der Prüfung infolge der An-

[1]) O. Michael, Drahtwelt **23**, 275 [1930].
[2]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].
[3]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].
[4]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929].

ordnung der Skala etwas verringert wird. Da die Diamantspitze ferner sehr wenig in das Prüfstück eindringt, muß sie sehr genau, jedenfalls genauer als bei Benutzung der Rockwell-Härte C, angeschliffen sein. Trotz dieser Nachteile verdient die Messung der Rockwell-Härte A gegenüber der der Rockwell-Härte C den Vorzug, da es sich erfahrungsgemäß gezeigt hat, daß mit der letzteren die Durchführung einer laufenden Kontrolle von Hartmetallen, infolge des häufig auftretenden Bruches der Diamanten, nicht möglich ist.

Fig. 57. Absolutmaß der Rockwellhärte A.

Der bei der Prüfung der Rockwell-Härte A auftretende Druck pro Flächeneinheit der beim Eindruck des Diamanten entstehenden Kreisfläche ist berechnet worden[1]). Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt die Abb. 57.

Es ist hier die Abhängigkeit des mittleren Druckes von den Rockwell-Härten A dargestellt. Wie man sieht, nimmt der mittlere Druck pro mm^2 von 1450 auf 2200 kg/mm^2 zu, wenn die Rockwell-Härte A von 87 auf 92 ansteigt. Eine geringe Änderung der Rockwell-Zahlen hat also eine recht beträchtliche Änderung des spezifischen Flächendruckes zur Folge. Abweichungen von dieser mittels eines einwandfreien Diamanten festgelegten Kurve sollen anzeigen, daß der Diamant beschädigt ist und ausgewechselt werden muß.

Hoyt[1]) gibt an, daß bei den einzelnen Hartmetallen Rockwell-Härten C von über 80 gemessen worden sind. C. Agte[2]) hat mitgeteilt, daß das Hartmetall Widia Rockwell-Härten von 75 und darüber aufweist. Da jedoch, wie später eingehend besprochen wird, die Härte sehr stark von dem Gehalt an Hilfsmetall abhängt, sind nur Hartmetalle mit einander zu vergleichen, die dieselbe Art und Menge des Hilfsmetallzusatzes enthalten. Der Kobalt-Gehalt des Widias beträgt im allgemeinen 5—6%, während der des amerikanischen Carboloys größer zu sein scheint. Geschmolzenes und schnell

---

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].
[2]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

abgekühltes WC ohne Hilfsmetallzusatz erreicht eine Rockwell-Härte C von 85[1]).

Die Härte nimmt im allgemeinen mit der Menge des Hilfsmetallgehaltes merklich ab. In Tabelle 29 sind einige Härtezahlen von WC-Hartmetallen, die mit verschiedenen Methoden bestimmt worden sind, gegenübergestellt[2]). Gemessen wurden die Rockwell-Härten A, Vickers Brinellzahlen und die Shorehärte in Abhängigkeit vom Co-Gehalt.

Tabelle 29.

Härte der WC-Co-Legierungen.

Co-Gehalt	3%	6%	9%	13%
Rockwellhärte A	—	90	—	87
Vickers Brinellzahl	1380*)	1450*)	1365*)	1255**)
Shorehärte	190	145	—	130

*) 10 kg-Last. 30 kg-Last.

Härtemessungen bei höheren Temperaturen sind gleichfalls durchgeführt worden. Die von amerikanischer Seite gefundenen Brinellzahlen bei 1100 und 1300° C betragen 36 bzw. 2.7[3]). Auch von Rapatz[4]) sind Härtemessungen an verschiedenen Schneidmaterialien, und zwar am Schnellstahl, am Stellit und am Widia, bei höheren Temperaturen angestellt worden. Aus diesen Messungen ist nicht nur das Verhältnis der Härte der verschiedenen Schneidwerkzeugmaterialien zu einander zu ersehen, sondern es kann auch festgestellt werden, daß die Härte des Widias erst bei Temperaturen nachzulassen beginnt, bei denen sowohl Schnellstahl und Stellit, ersterer natürlich weit eher, schon eine starke Verminderung ihrer Härte zeigen. Auch aus diesen Untersuchungen folgt, wie es ja die Schneidfähigkeit der einzelnen Materialien im praktischen Gebrauch erweist, daß die Schneidhaltigkeit des Hartmetalles erst bei sehr hohen Temperaturen, wie sie kaum bei den verschiedenen Zerspanungsvorgängen erreicht werden, nachläßt.

Eine vorhergehende Erhitzung der Hartmetalle auf Temperaturen, die unterhalb der Herstellungstemperaturen liegen, verändert die Härteeigenschaften überhaupt nicht, sofern eine Erhitzung in oxy-

[1]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

[2]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[3]) L. Navias, zitiert bei Hoyt.

[4]) F. Rapatz, Ztschr. Vereins Deutsch. Ing. **75**, 965 [1931].

dierender Atmosphäre vermieden wird[1]). Im Gegensatz dazu wird die Härte der Schnelldrehstähle durch Anlassen weitgehend beeinflußt[2]).

Was die Härte anderer Hartmetalle als des Widias bzw. Carboloys anbetrifft, so scheint die der neuen Widia-X-Qualität eher etwas größer als die des normalen Widia zu sein, wenngleich der Unterschied nur gering ist. Das tantalcarbidhaltige Hartmetall (vgl. Abschnitt b dieses Kapitels) Ramet zeigt dagegen eine deutlich geringere Rockwell-Härte bei gleichem Hilfsmetallgehalt[3]). Ein besonders hartes wolframcarbidhaltiges Hartmetall ist durch Heißpressen herstellbar[4]). Dies liegt sicherlich daran, daß diese Produkte infolge ihrer Herstellungsweise sehr dicht sind. So beträgt die Rockwell-Härte A derartiger Hartmetalle 95.6[1]), während die eines kalt gepreßten Hartmetalles mit dem gleichen Kobaltgehalt eine solche von 92 aufwies.

Ein Vergleich der Härte des Werkzeugmetalles Widia mit anderen Schneidmaterialien ist gleichfalls gezogen worden[5]). Die Rockwell-Härte C der härtesten Schnellstähle wird danach mit 61—65 angegeben[6]). Die Brinellhärte derartiger Stähle erreicht höchstens Werte von 850. Die Härte der besten Schnellstähle ist somit wesentlich geringer als die des Hartmetalles Widia. Aber auch den Stelliten und Akriten ist das Widia hinsichtlich seiner Härteeigenschaften wesentlich überlegen, wie ja bereits aus der Bearbeitbarkeit dieser Schneidmaterialien mittels dieses Hartmetalles hervorgeht. Für Akrite wurden Rockwell-Härten C bis zu 68 gemessen[5]).

In der folgenden Tabelle 30 sind die Härten einiger Schneidmaterialien auf Grund dieser Messungen zusammengestellt.

Tabelle 30.

Material	Rockwellhärte C	Brinellhärte
Gehärteter Schnelldrehstahl	58	600
Silberstahl	65	700
Aktit	68	800
Widia	75	1500

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[2]) Oertel, Grützner, Schnellstähle, Düsseldorf 1931. — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen- und Stahllegierungen, Verlag Chemie, Berlin 1932.

[3]) F. C. Kelley, Journ. Amer. Soc. Steel Treat. **19**, 233 [1932]; General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 595 [1931]; Fansteel Products, Werkzeugmaschinen **35**, 309 [1931].

[4]) D. R. P. 504484 [1928]; E. P. 294068 [1928].

[5]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

[6]) Haokon Styri, Ref. Rapatz, Stahl u. Eisen **49**, 725 [1928].

Die Messung der Rockwell-Härte A ist sehr geeignet zur laufenden Kontrolle der Hartmetallproduktion [1]); außerdem liefert sie ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für die weitere Forschung auf dem Gebiet der Hartstoffe [1]). Jedoch muß festgestellt werden, daß die Härte der Hartmetalle allein keineswegs zur Kennzeichnung ihrer Güte ausreicht, sondenn daß noch andere Eigenschaften, wie vor allem die Festigkeit und Zähigkeit, und letzten Endes natürlich die praktische Erprobung beim Drehversuch wesentlich sind [2]).

β) Die Dichte.

Die Dichte des dem Werkzeugmetall Widia zugrunde liegenden Wolframcarbides WC beträgt 15.52 [3]). Das spezifische Gewicht des Kobalts beträgt dagegen nur etwa 8.7, so daß die Dichte des Widias, zumal das Hilfsmetall nur in einer Menge von etwa 5% vorhanden ist, wesentlich durch die des Wolframcarbides bestimmt wird. Für die Abhängigkeit der Dichte vom Kobaltgehalt ergibt sich die in der Fig. 58 wiedergegebene Dichtekurve. Hierbei ist die Dichte der Hartmetalle mit verschiedenem Kobaltgehalt additiv aus der Dichte der beiden Komponenten errechnet worden. Daneben sind in der Abbildung Punkte eingezeichnet, die das Ergebnis von Messungen darstellen, die von dem amerikanischen Bureau of Standards ausgeführt sind [1]). Die zahlenmäßigen Werte für die Dichte bei 21° C sind der Tabelle 31 zu entnehmen.

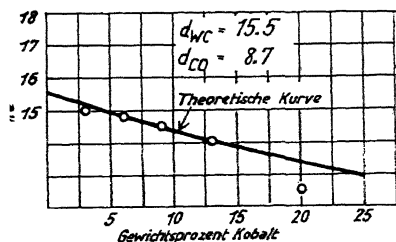



Fig. 58. Abhängigkeit der Dichte vom Kobaltgehalt.

Die nahezu lineare Abhängigkeit der Dichte vom Kobaltgehalt deutet darauf hin, daß im System WC-Co keinerlei neue Verbindungen, wenigstens bis zu 20% auftreten, was durchaus im Einklang mit den Betrachtungen über die Konstitution der WC-Co-Legierungen steht.

Die theoretische Dichte wird also nicht vollkommen erreicht, besonders bei einem großen Co-Gehalt nicht. Angenäherter ist das

---

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

[2]) Weissenberg, Metallwirtschaft **7**, 1031 [1928].

[3]) K. Becker, Ztschr. Elektrochem. **34**, 640 [1928]; Ztschr. Metallkunde **20**, 487 [1928].

bei den heißgepreßten WC-Hartmetallen der Fall. Bei kaltgepreßtem Material beträgt die Dichte, wie aus den Prospekten der Friedrich Krupp A.-G. hervorgeht, etwa 14.8, während die theoretische Dichte

Tabelle 31.

% C	gefundene Dichte	berechnete Dichte
3%	15.04	15.32
6%	14.82	15.13
9%	14.56	15.02
13%	14.10	14.62
20%	12.54	14.14
100%	8.62	8.62

bei einem Kobaltgehalt von 5% 15.17 betragen sollte. Dies liegt einmal daran, daß Hartmetalle mitunter Verunreinigungen, wie z. B. Eisen, enthalten können. Zum anderen handelt es sich bei den Hartmetallen um Sinterprodukte, die stets eine gewisse Porosität zeigen.

Das Hartmetall Widia X zeigt nach Angaben der Herstellerin, der Friedrich Krupp A.-G., eine Dichte von 12.0—12.5, woraus man auf eine andere Legierungszusammensetzung schließen muß. Das Titanit zeigt eine noch geringere Dichte.

γ) Mechanische Eigenschaften.

Es gibt eine ganze Reihe von Stoffen, deren Härte größer ist als die der Hartmetalle. Zu diesen Metallen können wir z. B. den Diamanten, das Siliciumcarbid und das Borcarbid rechnen. Trotzdem ist die industrielle Verwertbarkeit derartiger Stoffe als Schneidmaterial nur beim Diamanten, aber auch dort nur bedingt, möglich. Der Grund hierfür liegt darin, daß die genannten Stoffe nicht fest genug sind, um den Kräften zu widerstehen, die das Werkzeug bei der Bearbeitung beanspruchen. Die Hartmetalle besitzen dagegen eine ausreichende und bemerkenswerte Festigkeit. Es ist daher bereits mehrfach darauf hingewiesen worden, daß diese beiden Eigenschaften der Hartmetalle, ihre verhältnismäßig große Festigkeit bei gleichzeitiger hoher Härte, den Grund für die großen Leistungen und Erfolge derselben bilden. Die Festigkeit ist somit die zweite Eigenschaft von wesentlicher Bedeutung für die Hartmetalle; die Messung derselben dient daher gleichfalls als Betriebskontrolle bei der Fabrikation [1]).

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

Während die Festigkeit des Wolframcarbides weniger als 35 kg/mm² beträgt, wird sie durch Zusatz eines Hilfsmetalles in geringen Mengen und Anwendung des Sinterverfahrens um ein vielfaches gesteigert[1]).

α) Festigkeit.

Die Biegebruchfestigkeit wurde von C. Agte[1]) an Stäben von etwa 50—60 mm Länge und quadratischen Querschnitt von 6×6 mm bestimmt. Sie beträgt beim Hartmetall Widia 150—180 kg/mm². Von Hoyt[2]) dagegen werden Festigkeitswerte von 174—192 kg/mm³ mitgeteilt. Unter gewissen Bedingungen sollen diese Werte auch überschritten werden können. Es ist aber bei Vergleich der deutschen und amerikanischen Angaben zu beachen, daß, wie es bei der Diskussion der Härte bereits gesagt ist, nur Hartmetalle mit der gleichen Art und Menge des Hilfsmetalles verglichen werden können.

Die Festigkeit des Hartmetalles soll durch besondere Behandlungen, die das Hartmetall nach der Sinterung erfährt, geändert werden können[2]). Schnelles Abkühlen von in der Nähe von 1000° C liegenden Temperaturen z. B., soll die Festigkeit deutlich erniedrigen, während eine Abkühlung von der normalen Sintertemperatur aus ohne merkliche Wirkung ist.

Die Festigkeit der Hartmetalle nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab. Für ein Hartmetall mit einem Kobaltgehalt von 13% ist nach Hoyt der Einfluß einer erhöhten Temperatur auf die Festigkeit in der Tabelle 32 nach Messungen des Bureau of Standards angegeben[2]).

Tabelle 32.

Temperatur in ° C	Festigkeit in kg/mm²
20	174
800	137
850	127
900	105

Aus den Zahlenwerten ist zu ersehen, daß das Hartmetall auch bei Rotglut und darüber eine recht bemerkenswerte Festigkeit besitzt.

Die Festigkeit anderer Schneidwerkzeuge ist etwas größer als die des Hartmetalles. Jedoch erscheint die Festigkeit des Widias für Bearbeitungszwecke durchaus ausreichend. Sie ist mehr als halb so

[1]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

[2]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

groß als die Festigkeit des Schnellstahls, die etwa 325 kg/mm² beträgt[1]) und gerade etwa halb so groß als die von Kohlenstoffstählen, die etwas über 350 kg/mm² beträgt[2]). Die von C. Agte[3]) früher angegebene Zusammenstellung der Festigkeit einiger Schneidmaterialien ist in Tabelle 33 wiedergegeben. Wie man sieht, ist die Festigkeit der Akrite und Stellite nicht wesentlich höher als die des Hartmetalls.

Tabelle 33.

Material	Festigkeit in kg/mm²
Gehärteter Schnellstahl	325
Silberstahl	255
Akrit	ca. 200
Widia	150—180

Die Druckfestigkeit des Hartmetalles ist gleichfalls außerordentlich hoch; sie wird von keinem der bisher untersuchten Materialien erreicht. Sie beträgt 413 kg/mm² [4]). Beim Bruch zersplittert die Probe in viele kleine Stücke. Die bemerkenswerte Druckfestigkeit läßt sich zweifellos in manchen Fällen auch praktisch ausnutzen.

Die Schwingungsfestigkeit des Hartmetalles scheint dagegen noch nicht untersucht worden zu sein; jedenfalls sind bisher keine Ergebnisse bekannt geworden.

b) Elastizitäts-, Torsionsmodul und Druckfestigkeit.

Der Elastizitätsmodul von Hartmetallen ist nach verschiedenen Methoden bestimmt worden. Er ist zunächst an einem WC-Hartmetall dadurch ermittelt worden, daß die Eigenfrequenz eines schwingenden Stabes von ungefähr einhalb Zoll quadratischen Querschnitts und 6 Zoll Länge bestimmt wurde[5]). Der Elastizitätsmodul E läßt sich dann aus folgender Beziehung errechnen:

$$f = \frac{}{2\pi l^2} \sqrt{g \frac{E \times I}{W}}$$

[1]) d'Arcambal, Journ. Americ. Soc Steel Treat **2**, 586 [1926].
[2]) S. L. Hoyt, Iron Age **123**, 1349 [1929].
[3]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].
[4]) Jeffries, zitiert bei Hoyt (l. c.).
[5]) A. L. Kimball, zitiert bei Hoyt (l. c.).

Hierin bedeutet f die Frequenz, l die Länge des Stabes, g die Gravitationskonstante und m einen Faktor, der den Wert 4.75 besitzt. W ist das Gewicht pro Längeneinheit des Stabes und I ist gegeben durch $b \times h^3/12$, worin b die Breite und h die Höhe bedeutet. Der auf diese Weise ermittelte Elastizitätsmodul beträgt 60000 kg/mm². Die Genauigkeit der Messung wird mit 0.5% angegeben. Nach einer anderen Methode der Durchbiegung eines elastisch beanspruchten Hartmetalls ist der Elastizitätsmodul etwa mit dem gleichen Wert bestimmt worden.

Das Hartmetall hat somit von allen bekannten Materialien den höchsten Elastizitätsmodul. Dieser übertrifft sogar den des Wolframs, der etwa 40000 kg/mm² beträgt, und ist etwa doppelt so groß als der von Stahl.

Auch der Torsionsmodul des Hartmetalles ist gemessen worden. Er beträgt für ein Hartmetall mit 13% Kobalt 13000 kg/mm² [1]), während der Wert des Torsionsmoduls für einen Schnellstahl zu 6250 kg/mm² gefunden wurde. Der Torsionsmodul des Hartmetalls entspricht also dem, den ein gezogener Wolframdraht aufweist[3]).

δ) Magnetische Eigenschaften.

Infolge seines Gehaltes an Hilfsmetallen der Eisengruppe, im besonderen von Kobalt, ist das Hartmetall zu den ferromagnetischen Stoffen zu zählen. Hieraus dürfte hervorgehen, daß das Hilfsmetall in diesen Hartmetallen, wenigstens zum Teil, in freier Form vorhanden ist[2]).

Genaue Messungen der magnetischen Eigenschaften sind in Amerika vom Bureau of Standards durchgeführt worden[2]). Die Messungen wurden an Proben von einhalb Zoll quadratischen Querschnittes und 7 Zoll Länge vorgenommen. Das Ergebnis ist in Tabelle 34 angegeben.

Eine magnetische Kraft von 1000 Gilbert pro cm reicht somit nicht aus, eine vollkommene magnetische Sättigung hervorzurufen. Die mitgeteilten Werte haben daher nur einen bedingten Wert. Die zum Vergleich mitbestimmten Werte für das reine Kobalt sind an einem Stab erhalten worden, der gepreßt, gesintert und gehämmert wurde, und bei dem dasselbe Material wie bei den Hartmetallproben verwendet wurde. Aus den Werten der obigen Tabelle geht deutlich hervor, daß

[1]) I. V. Emmons, zitiert bei Hoyt l. c.
[2]) S. L. Hoyt, loc. cit.
[3]) C. Agte, K. Becker, Phys. Ztschr. **32**, 65 [1931].

die magnetische Induktion mit steigendem Kobaltgehalt, wenn auch nicht streng proportional, zunimmt. Die magnetische Permeabilität

Tabelle 34.

Magnetisierungskraft in Gilbert pro cm	Induktion in Kilo Gauß					
	3	6	9	13	20	100% Co
100	0.19	0.25	0.38	0.58	0.90	3.35
200	0.42	0.53	0.72	1.10	1.52	5.05
300	0.60	0.81	1.05	1.50	1.95	6.20
400	0.80	1.08	1.31	1.87	2.32	7.20
500	1.00	1.31	1.58	2.17	2.68	8.00
600	1.18	1.53	1.81	2.42	2.97	8.70
700	1.35	1.77	2.03	2.67	3.25	9.35
800	1.52	1.98	2.25	2.89	3.52	9.95
900	1.70	2.17	2.45	3.10	3.78	10.53
1000	1.88	2.33	2.62	3.29	3.99	11.02

beträgt 2[1]). Bei den magnetischen Messungen ist besonders darauf hinzuweisen, daß bereits geringe Beimengungen an dem stark ferromagnetischen Eisen den Magnetismus des Hartmetalls erheblich beeinflussen.

ε) Elektrische Eigenschaften.

Der spezifische Widerstand eines Hartmetalls mit 13% Kobalt wurde zu $17.4 \times 10^{-6}\ \Omega$ cm bestimmt[2]). Der von Agte[3]) gemessene spezifische Widerstand eines Hartmetalles mit 5% Kobalt beträgt bei 20° C $21.0 \times 10^{-6}\ \Omega$ cm und befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Hoytschen Werten[4]), die in Tabelle 35 angegeben sind. In dieser Tabelle ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Kobaltgehalt des Hartmetalles zusammengestellt.

Der Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes ist für Hartmetalle mit verschiedenem Kobaltgehalt zwischen 20° und 30° C gemessen worden[4]). Die Zahlenwerte gibt die Tabelle 36 an.

[1]) G. J. Comstock, Res. Firth Sterling Steel Co., September 1930.
[2]) A. H. Robinson, zitiert bei S. L. Hoyt (l. c.).
[3]) C. Agte, Metallwirtschaft 9, 401 [1930].
[4]) S. L. Hoyt, General Electric Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].

Tabelle 35.

% Kobalt	spezif. elektr. Widerstand in $\Omega \cdot cm$ bei 20° C
3	21.3×10^{-6}
6	$21.1 \times$ „
9	$22.3 \times$ „
13	$19.6 \times$ „
20	$29.2 \times$ „
100	$9.84 \times$ „

Tabelle 36.

% Kobalt	$\alpha_{20}^{30} \times 10^5$	% Kobalt	$\alpha_{20}^{30} \times 10^5$
3	470	13	440
6	450	20	380
9	430	100	360

ζ) Thermische Eigenschaften.

a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Hartmetalls ist u. a. von P. Hidnert[1]) bestimmt worden. Für ein Material von 13% Kobalt wurde er zu 6.0×10^{-6} pro Grad C zwischen 20° und 400° C gefunden. C. Agte[2]) hat gleichfalls den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20° und 1000° C für ein Hartmetall mit 5% Co gemessen und denselben zu 5×10^{-6} bestimmt. Die Abhängigkeit der Wärmeausdehnung von der Temperatur ist auf Grund der Hidnertschen Werte in Tabelle 37 angegeben.

Tabelle 37.

Temperatur in ° C	Ausdehnungskoeffizient 10^6
20— 60	5.0
20—100	5.2
20—200	5.5
20—300	5.7
20—400	6.00

[1]) P. Hidnert, Phys. Rev. [2] **35**, 120 [1930].
[2]) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401 [1930].

b) Spezifische Wärme.

Die spezifische Wärme wurde zu 0.052 cal pro Grad bestimmt[1]). Dieser Wert weicht um ca. 5% von dem theoretischen Wert ab, der sich mit 0.054 cal pro Grad aus der Koppschen Regel errechnen läßt.

c) Wärmeleitfähigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit von WC-Hartmetallen mit 13% Kobalt ist gleichfalls untersucht worden[2]). Sie beträgt 0.652 Watt pro cm und ^{0}C bei einem möglichen Fehler von $\pm$ 0.025. Die Wärmeleitfähigkeit ist somit ungefähr um 50% größer als die von Stahl. Die Konstante des Wiedemann-Franzschen Gesetzes errechnet sich dann für ein WC-Hartmetall mit 13% Kobalt zu 12.2×10^{-6} Watt pro Ω pro ^{0}C bei Zimmertemperatur[1]), während für Wolfram sich 3.3×10^{-6} und für Kobalt 6.7×10^{-6} ergibt. Die Konstante ist nach Hoyt unabhängig von der Sintertemperatur zwischen 850^0 und 1400^0 C, trotzdem sich dabei die Leitfähigkeiten um etwa das 20fache ändern. Der hohe Wert der Konstanten des Wiedemann-Franzschen Gesetzes wird dem Hauptbestandteil des Hartmetalls, also dem Wolframcarbid, zugeschrieben[1]).

b) Das System Tantalcarbid-Metall der Eisengruppe.

Im Jahre 1931 wurde durch die Fansteel Products Co. ein neues Hartmetall auf den Markt gebracht, das im Gegensatz zu den bisher in Amerika benutzten Hartmetallen auf Wolframcarbidbasis aus Tantalcarbid als Hauptbestandteil besteht. Dieses Hartmetall erhielt die Handelsbezeichnung Ramet. Die Herstellung des Ramets auf Tantalcarbidbasis unterscheidet sich nicht wesentlich von jener des Widias auf Wolframcarbidbasis. Ramet ist also gleichfalls ein Sinterkörper aus einem hochschmelzenden Hartstoff, der nach der ersten Mitteilung Nickel als Hilfsmetall enthält. Aus weiteren Veröffentlichungen geht hervor, daß an Stelle des Nickels auch andere Metalle der Eisengruppe treten können. Der Nickelgehalt beträgt nach einer Angabe von F. C. Kelley[3]) 13%.

[1]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Labor. Nr. 535 [1930].
[2]) H. A. Robinson, zitiert bei S. L. Hoyt l. c.
[3]) F. C. Kelley, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 595 [1931].

In der Tabelle 38 ist die Härte von Tantalcarbidhartmetallen mit verschiedenen Hilfsmetallen der Eisengruppe in Mengen von 13% und auch die Biegebruchfestigkeit sowie das Schneidverhalten am Ni-Stahl wiedergegeben[1]).

Tabelle 38.

Zusammensetzung	Rockwellhärte A	Biegebruchfestigkeit kg/mm²	Verhalten als Schneidwerkzeug
TaC + 13% Co	83	70	weniger gut
TaC + 13% Fe	84	85	besser
TaC + 13% Ni	82	120	am besten

Aus der Tabelle geht hervor, daß Nickelzusätze sich am günstigsten verhalten. Härte und Festigkeit sind jedoch geringer als die des WC mit 13% Co. Die Festigkeit der WC-Co-Legierungen beträgt nämlich 175—214 kg/mm² und die Rockwellhärte A 87[2]). Jedoch soll die verminderte Festigkeit keinen ungünstigen Einfluß auf die technische Verwendung haben.

Neuerdings sind eine Reihe von Tantalcarbid-Legierungen hergestellt worden, die einen Hilfsmetallzusatz komplizierterer Zusammensetzung haben[3]). In Tabelle 39 sind die Zusammensetzungen und die physikalischen Eigenschaften derartiger TaC-Hartmetalle von besonders hoher Schneidleistung angegeben.

Tabelle 39.

Zusammensetzung	87% TaC und 13% einer Legierung von 25% W und 75% Co	87% TaC und 13% einer Legierung von 37% Mo und 63% Fe
Dichte	13.6	12.6
Rockwellhärte A	84	89
Biegebruchfestigkeit	135	85
Wärmeleitfähigkeit	0.68fache von Eisen	0.40fache von Eisen

Ramet zeigt eine Dichte, die durch den Hauptbestandteil dieses Hartmetalles, durch das Tantalcarbid, bestimmt ist. Die Dichte des

[1]) F. C. Kelley, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 595 [1931].
[2]) S. L. Hoyt, General Electr. Co. Res. Lab. Nr. 535 [1930].
[3]) F. C. Kelley, Journ. Americ. Soc. Steel Treat. **19**, 233 [1932].

Tantalcarbides ist 13.96[1]). Die Wärmeleitfähigkeit des Ramets beträgt etwa das 0.6-fache des Eisens; dieser niedrige Wert ist nach neueren Anschauungen für das Verhalten als Schneidwerkzeug als nicht unwesentlich anzusehen.

VIII. Anwendung der höchstschmelzenden Stoffe in der Technik.

Die höchstschmelzenden Stoffe besitzen in mancher Hinsicht neben dem theoretischen auch sehr starkes technisches Interesse[2]). Von besonderer technischer Bedeutung ist diese Körperklasse für die Glühlampenindustrie. Da die Lichtausbeute der Temperaturstrahler mit erhöhter Temperatur stark ansteigt, ist die Richtung der Entwicklung der Glühlampen durch den Übergang zu den höher erhitzbaren Materialien gekennzeichnet. Bei den ersten Metallfadenlampen verwendete man als Leuchtkörpermaterial das Osmium mit einem Schmelzpunkt von 2980^0 abs. Später benutzte man das etwas höher schmelzende Tantal (Schmelzpunkt 3300^0 abs.) und schließlich ging man zu dem höchstschmelzenden Metall, dem Wolfram (Schmelzpunkt 3660^0 abs.) über. Die durch den Gesichtspunkt der Anwendung höchstschmelzender Metalle bedingte Entwicklung der elektrischen Glühlampen kann heute als abgeschlossen gelten. Sämtliche in Betracht kommenden Metalle sind auf ihren Schmelzpunkt hin sehr genau untersucht.

Das Bestreben, Stoffe mit noch höherem Schmelzpunkt herzustellen — eine Aufgabe, die in den letzten Jahren in einigen Laboratorien der Glühlampenindustrie mit Erfolg bearbeitet worden ist — führte zu dem Ergebnis[3]), daß eine Anzahl von Carbiden einen noch höheren Schmelzpunkt als die höchstschmelzenden Elemente aufweisen, worüber in Kapitel VI eingehend berichtet worden ist.

Besonders das Tantalcarbid wurde eingehend auf seine technische Eignung als Strahler und Leuchtkörper untersucht. Wegen der geringen Festigkeit dieses Carbides, die etwa 2 kg/mm^2 gegen 110 kg/mm^2 des Wolframeinkrystalles beträgt, ist jedoch vorläufig nicht mit einer allgemeinen Verwendung desselben zu rechnen. Nur in Sonderfällen, wo es sich um die Erzielung von Leuchtdichten handelt, für welche

[1]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].
[2]) C. Agte, Dissert. Techn. Hochschule, Berlin 1931.
[3]) E. Friederich u. L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].

Wolfram infolge seines Schmelzpunktes nicht mehr in Betracht kommt, ist das Tantalcarbid diesem Metall als Leuchtkörper überlegen. Neben der Glühlampenindustrie wendet die Radio- und Verstärkerröhren-Industrie ihr Augenmerk auf die höchstschmelzenden Stoffe. Sie verlangt von ihnen, aber, daß sie, außer den für die Glühlampentechnik günstigen Eigenschaften, noch eine hohe Elektronenemission besitzen, was nur zum Teil der Fall ist, da die Elektronenemission der Carbide und Nitride stets kleiner ist, als jene des reinen Metalles[1]). Die größte technische Bedeutung der hochschmelzenden Carbide, Nitride und Boride liegt aber ohne Zweifel darin, daß diese meist außerordentlich harte Stoffe sind, worauf bereits von E. Friederich[2]) hingewiesen worden ist, und wofür die große Zahl der Patentanmeldungen für die Verwendung als Hartmetallkomponente spricht (vgl. Kapitel IX). Bereits im Kapitel VII ließ die eingehende Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Wolframcarbid- und Tantalcarbidlegierungen von Seiten maßgebender Industrie-Laboratorien ahnen, daß man in diesen Stoffen ein wertvolles neues Werkzeugmaterial gefunden hat. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt werden, in welcher kurzen Zeit man von der Erkenntnis bis zur technischen Anwendung gelangte.

1. Als Strahler.

Schon in den ersten Entwicklungsjahren der Metallfadenlampe ist versucht worden, Tantalcarbid seines hohen Schmelzpunktes wegen als Leuchtkörper zu verwenden. Spätere Messungen[3])[4])[5]) bestätigen den hohen Schmelzpunkt, womit die Möglichkeit bestand, Glühlampen oder Bogenlampen mit Tantalcarbidleuchtkörpern herzustellen.

Aus den in Kapitel VI besprochenen physikalischen Eigenschaften des TaC geht hervor, daß es sowohl im Hinblick auf seine optischen und elektrischen Eigenschaften, wie auch bezüglich seiner Verdampfungsgeschwindigkeit als Leuchtkörper geeignet wäre, was auch durch eine große Anzahl von Lampenversuchen bestätigt wurde. Einer allgemeinen Verwendung stehen jedoch die mechanischen Eigenschaften des TaC, vor allem seine geringe Festigkeit, die bei Zimmertemperatur nur 2% der Festigkeit von W-Einkrystallen beträgt, im Wege[4]).

[1]) K. Becker, Phys. Ztschr. **32**, 489 [1932].
[2]) E. Friederich, Fortschritte d. Chem. u. Phys. Chem. **18**, Heft 12 [1926].
[3]) E. Friederich u. L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 169 [1925].
[4]) K. Becker, H. Ewest, Ztschr. techn. Phys. **11**, 148, 216 [1930].
[5]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930].

Da man aber infolge des hohen Schmelzpunktes und der geringen Verdampfungsgeschwindigkeit beim Schmelzpunkt des Wolframs (3645° abs.) noch Lebensdauern von mehreren Stunden bei hochbelasteten TaC-Glühlampen und TaC-Bogenlampen erreichen kann, dürfte in speziellen Fällen, wo es ohne Rücksicht auf die Lebensdauer nur auf Erzielung einer sehr hohen Leuchtdichte ankommt, die Verwendung von Lampen mit TaC-Leuchtkörpern zweckmäßig sein. So läßt sich z. B. bei TaC-Kinolampen, wo es auf eine hohe Flächenhelligkeit ohne besondere Rücksicht auf die Lebensdauer ankommt, noch bei einer Leuchtdichte von 65 HK/mm² eine mittlere Lebensdauer von 8 Stunden, bei TaC-Bogenlampen bei einer Leuchtdichte von 80 HK/mm² noch eine solche von 5 Stunden erreichen. Bei den niedrigen Leuchtdichten, welche die normalen Wolframlampentypen besitzen, wird von TaC-Lampen bei erschütterungsfreier Behandlung auch deren mittlere Brenndauer erreicht. Daher bietet das TaC gegenüber dem W bei den in den W-Lampen üblichen Leuchtdichten von 25 HK/mm² und darunter keinen besonderen Vorteil.

Fig. 59. Tantalcarbid nach 50 Brennstunden bei 3400° abs. Vergrößerung 120.

In Fig. 59 ist der Leuchtkörper aus solchen TaC-Kinolampen nach 50-stündiger Brenndauer gezeigt. Infolge Verdampfung von der heißeren Stelle der Wendel zu den kälteren Stellen tritt eine Aufwachsung einzelner Windungen des Leuchtkörpers mit gut ausgebildeten, polyedrischen Krystallen ein.

Da das Hafniumcarbid einen noch höheren Schmelzpunkt hat als das Tantalcarbid, ist auch dieses neuerdings als Leuchtkörper vorgeschlagen und geschützt worden[1]).

[1]) D. R. P. 499069 [1928].

Ferner ist vorgeschlagen worden, die günstigen strahlungstechnischen Eigenschaften und die geringe Verdampfungsgeschwindigkeit sowie die Beständigkeit des Tantalcarbides dem Rhenium gegenüber dadurch auszunutzen, daß man Rheniumdrähte mit einem Überzug aus Tantalcarbid versieht. Da das Rhenium kein Carbid bildet, tritt eine Reaktion zwischen Metallkern und Carbid nicht ein[1]).

Die Herstellung von Schutzüberzügen aus Tantalnitrid oder Tantalcarbid auf Wolframdrähte für glühlampentechnische Zwecke ist bereits früher zum Gegenstand eines Patentes gemacht worden[2]).

2. Als Ofenmaterial.

Hochgesinterte Ofenröhrchen aus Tantalcarbid wurden dazu benutzt, Kohlenstoff über seinen Schmelzpunkt hinaus zu erhitzen[3]), was bisher mangels geeigneter Materialien nicht möglich war, um so durch Niederschmelzen zu einem Kohlenregulus zu gelangen, womit dann das alte Problem der Kohlenstoffschmelzung endgültig geklärt wäre. Es sei erwähnt, daß es auf diese Weise gelang, zu Produkten zu kommen, deren Oberfläche in mehreren Zehnteln mm Tiefe geschmolzen ist, und somit einen einwandfreien Beweis der Schmelzbarkeit des Kohlenstoffs zu führen, was zur nicht unerheblichen technischen Bedeutung werden kann. In Fig. 60 sind zwei

Fig. 60. Tantalcarbidofenröhrchen.

Rohre aus Tantalcarbid dargestellt, deren Wandstärke 0.2 mm und deren lichte Rohrweite 4 mm beträgt. Die Längsbohrung ging nur bis zum unteren, in der Abbildung rechts liegenden Drittel der Länge. Die Gesamtlänge betrug etwa 40 mm. Außerdem hatten die Rohre auf halber Länge das Bohrloch zur Temperaturmessung.

[1]) D. R. P. 536749 [1930].
[2]) D. R. P. 437165 [1924].
[3]) C. Agte, H. Alterthum, Ztschr. techn. Phys. **11**, 182 [1930].

Die Rohre wurden durch Bearbeitung eines auf etwa 1500° C vorgesinterten, massiven Vierkantstabes erhalten, wie an den verdickten Einspannstellen zu sehen ist.

3. Als Schleifmittel.

Die Härte der Carbidpulver, weniger pulverförmiger Stoffe aus Nitriden und Boriden, hat dazu geführt, daß auch die Schleifmittel-Industrie diesen Stoffen ihr Augenmerk zugewendet hat. Eine ganze Anzahl der besprochenen Carbide finden an Stelle von Diamantbort beim Schleifen oder Polieren harter Oberflächen Verwendung. Allerdings scheint dieses Anwendungsgebiet erst in letzter Zeit eine gewisse Bedeutung erlangt zu haben. Im besonderen kommt das WC als Schleifmittel in Betracht, und zwar im wesentlichen für solche Zwecke, wo man bisher Borcarbid benutzte, also z. B. zum Polieren von Hartmetalloberflächen. Aber auch andere Carbide, wie das Zirkoncarbid und das Titancarbid, finden, wie einer Patentschrift zu entnehmen ist[1]), zum Abschliff harter Werkstücke eine gewisse Verwendung.

4. Als Werkzeuge.

Während bis zur Jahrhundertwende zur spanabhebenden Verformung der verschiedenen Werkstoffe Kohlenstoffstähle benutzt wurden, ist im wesentlichen durch die grundlegenden Arbeiten von Taylor der Schnellstahl an die Stelle der Kohlenstoffstähle getreten. Die Schnellstähle sind in der Regel Chromwolframlegierungen. Sie stellten einen außerordentlichen Fortschritt gegenüber den früher gebräuchlichen Werkzeugen dar. Es sei bemerkt, daß anzunehmen ist, daß in den Schnellstählen das Wolfram in Form des Carbides oder eines Doppelcarbides vorhanden ist[2]) und daß wesentliche Eigenschaften der Schnellstähle durch die Gegenwart dieses für die Hartmetalle so überaus bedeutungsvollen Carbides bedingt sein können. Daneben spielen allerdings auch noch andere Legierungsbestandteile, wie das Chrom, neuerdings auch Vanadin, Molybdän, Titan und Nickel, eine nicht unerhebliche Rolle. Der Wolframgehalt der Schnellstähle beträgt meist 3—10%. Er kann aber auch bis zu 25% ansteigen. Der C-Gehalt beträgt 0.6—0.8%, höchstens aber 2%. Der Gehalt an Chrom schwankt zwischen 2 und 5%.

Bereits kurz vor dem Kriege wurden von E. Haynes[3]) neue Legierungen herausgebracht, die gegenüber den Schnellstählen einen

[1]) D. R. P. 286054 [1914].

[2]) S. Takeda, Techn. Rep. Tohoku Imp. Univ. **9**, 447 [1930], **9**, 21, 483, 627 [1931].

[3]) E. Haynes, Journ. Ind. Eng. Chem. **2**, 397 [1910].

wesentlichen Fortschritt darstellten, und die unter der Bezeichnung Stellite bekannt geworden sind. Es sind dies Kobalt-Wolfram-Chrom-Legierungen mit einem verhältnismäßig hohen Gehalt an Wolfram. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Stellite beträgt 45% Co, 25% Cr, 20% W, 5% Mo, 1—4% C und etwas Si. Die Legierungen werden durch Schmelzen hergestellt und zeigen eine verhältnismäßig große Härte und Verschleißfestigkeit; sie werden auf Stahlschäfte aufgeschweißt. Auf die Wichtigkeit und Bedeutung der Stellite sei im Rahmen dieser Darstellung nicht näher eingegangen, zumal neuerdings eingehende zusammenfassende Berichte über diese Gruppe von Schneidmaterialien vorliegen[1]). Im gewissen Sinne können die Stellite als Vorläufer der heutigen modernen Hartmetalle angesehen werden, im besonderen dann, wenn man an den mitunter recht hohen Wolframgehalt denkt. Es kann als sicher gelten, daß in den Stelliten das Wolfram in Form des Carbides vorliegt, was angesichts dessen, daß dieses Metall eine sehr große Affinität zum Kohlenstoff besitzt und eine nur geringe Menge Kohlenstoff zum Carburieren benötigt, nicht verwunderlich ist. Dementsprechend hat auch die metallographische Untersuchung der chemisch sehr widerstandsfähigen Akrite ergeben, daß sie aus einer sehr feinen eutektoidartigen Grundmasse mit sehr harten Carbideinlagerungen bestehen[2]). Die früher für die besten deutschen Stellite, wie Akrite, gebrauchte Bezeichnung Hartmetalle ist verlassen worden, und man versteht darunter jetzt ausschließlich die im folgenden besprochenen Schneidmaterialien. Gemeinsam ist den Stelliten und Hartmetallen, daß sie im Gegensatz zu den Schnellstählen naturhart sind und somit keiner besonderen Härtung durch Anlassen usw. bedürfen.

In dem Bestreben, die Härte weiterhin zu steigern, hat man sich bemüht, den Wolframgehalt noch höher als in den Stelliten zu treiben. Hier beginnt die Entwicklung der eigentlichen Hartmetalle.

Von den zahlreichen Sorten sollen im folgenden nur diejenigen besprochen werden, die eine gewisse praktische Bedeutung und Anwendung erlangt haben. Manche Produkte, natürlich die weniger leistungsfähigen, werden heute nicht mehr hergestellt.

Grundsätzlich hat man zwischen Guß- und Sinterhartmetallen zu unterscheiden. Die Bedeutung der Gußkörper beschränkt sich im allgemeinen auf besondere Anwendungsgebiete, wie Ziehsteine, gewisse Gesteinsbohrer und dergl. In diesen Fällen kommt es lediglich auf eine große Härte, die den Gußhartmetallen häufig besonders eigen

[1]) Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, System-Nr. 58, Verlag Chemie, Berlin 1932.
[2]) K. Löbbecke, Mitt. Forsch. Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G. 1, 77 [1928/1930].

ist, und nicht auf eine hohe Festigkeit und Zähigkeit an. Für das universelle Gebiet der Bearbeitungswerkzeuge scheiden die Gußhartmetalle, ebenso wie auch die Sinterhartmetalle, die keinen wesentlich niedriger schmelzenden Legierungsbestandteil in geringer Menge enthalten, aus.

Im folgenden seien die einzelnen Hartmetalle, unterteilt nach Guß- und Sinterkörpern, besprochen.

a) Gußkörper.

Das erste Gußhartmetall, das vorwiegend aus härteren Carbiden bestand und als erstes eine praktische Bedeutung erlangt hat, ist das von der Voigtländer- und Lohmanngesellschaft hergestellte Lohmanit. Es besteht in der Hauptmenge aus Wolframcarbid, dem einige Hundertteile Molybdäncarbid hinzugegeben werden können. Von etwa der gleichen Zusammensetzung und gleichfalls ein Gußprodukt ist das Thoran[1]). Gemeinsam ist diesen Produkten die sehr große Sprödigkeit. Mit der Einführung der Sinterhartmetalle haben diese Gußhartmetalle ihre an sich geringe praktische Bedeutung vollends verloren.

Eine etwas größere Bedeutung hatten vor der Erfindung der Sinterhartmetalle die Tizite. Diese enthalten neben Wolframcarbid Eisen, Titan, Cer und Chrom.

Das Tizit, ebenso wie die verwandten Produkte, das Perzit und das Lithinit, dürften in gewisser Beziehung in bezug auf Zusammensetzung als die Vorläufer des Sinterhartmetalles Titanit gelten können. Den Tiziten liegen die D. R. P. 307764, 310041, 320996 sowie 301600 zugrunde[1]).

Gleichfalls ein Gußhartmetall ist der Miramant. Die Zusammensetzung des Miramants ist in den englischen Patenten E. P. 264528 und E. P. 270640 angegeben. Auch der Miramant ist gegenüber den Sinterhartmetallen vom Typus des Widias als spröde zu bezeichnen.

Die von der Gesellschaft Wallram, Essen, hergestellten und vertriebenen Gußhartmetalle, wie der Wallramit, enthalten neben Wolframcarbid in der Hauptmenge bereits auch Zusätze eines niedriger schmelzenden Hilfsmetalles. Das Verfahren ist u. a. in den Patenten D. R. P. 498349 und 516656 niedergelegt. Der Zusatz spielt aber hier keineswegs die Rolle, wie er sie in den Sinterlegierungen einnimmt.

Weitere Gußhartmetalle, deren Zusammensetzung indessen nicht genau bekannt ist, aber die gleichfalls in der Hauptsache aus dem harten Wolframcarbid bestehen, sind das in Deutschland hergestellte

---

[1]) K. Schröter, Ztschr. Metallkunde **20**, 31 [1928].

Perdurum und das in Schweden erzeugte Kraftmetall Arboga. Auch diese Hartmetalle zeigen die allgemeine Eigenschaft der Gußkörper, d. h. eine große Sprödigkeit.

Zu den Gußhartmetallen nicht direkt gehörig, aber bei ihnen mit einer gewissen Berechtigung einzuordnen, sind zwei weitere Hartmetalle, der Volumit und der Elmarid.

Der Volumit besteht in der Hauptmenge aus Wolframcarbid, dem einige Prozent Molybdäncarbid zugegeben werden; er hat also dieselbe Zusammensetzung wie die unter den Gußkörpern beschriebenen Hartmetalle Thoran und Lohmanit. Der Volumit wird hergestellt durch Sinterung bei unterhalb des Schmelzpunktes des Wolframcarbides liegenden Temperaturen. Zusammensetzung und Verfahren sind in den D. R. P. 289066, 292583, 295656, 295726 beschrieben. Der Volumit findet auch heute noch trotz seiner geringen Festigkeit und seiner großen Sprödigkeit beschränkte Anwendung.

Der Elmarid ist ein Hartmetall, das gleichfalls in der Hauptsache aus Wolfram besteht, das aber ähnlich wie das Widia noch geringe Mengen eines niedriger schmelzenden Hilfsmetalles, wie Kobalt, Eisen oder Chrom enthält. Es fand hauptsächlich als Ziehsteinmaterial Verwendung.

b) Sinterhartmetalle.

Eine Bedeutung als Sinterhartmetalle haben vor allem die Werkzeugmetalle Widia, Carboloy, Ramet, Stellram und Titanit erlangt.

Das Widia wird nach den in D. R. P. 420689, 434527 und 481212 angegebenen Verfahren erzeugt, also durch Pressen des Hartmetallpulvers, Vorsintern desselben bei niederen Temperaturen, Formgebung in diesem Zustand und Hochsintern bei höheren Temperaturen (vgl. Kapitel VII A). Es besteht etwa aus 95% Wolframcarbid und 5% Kobalt. Das Carboloy entspricht in der Zusammensetzung fast dem Widia. Der Kobaltgehalt scheint etwas höher zu sein. Das Hartmetall Ramet besteht im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Hartmetallen in der Hauptsache aus Tantalcarbid. Dieses Hartmetall wird in der gleichen Weise wie das Widia nach einem Sinterverfahren unter Zusatz eines niedriger schmelzenden Hilfsmetalles, wie Kobalt oder Nickel, hergestellt. Es scheint spröder als das Widia zu sein. In Deutschland ist ein Patent zur Sicherstellung des Ramets bisher nicht erteilt worden. Herstellerin des Ramets ist die Fansteel Products Co., welche in Frankreich zum Schutz des Ramets die Patente F. P. 713086 und 713087, in England das E. P. 373708 sowie die erweiterten Patente 376299, 375854 und 376266 besitzt.

Über die Zusammensetzung und Herstellung des neuerdings in Deutschland von den Deutschen Edelstahlwerken A.-G., Krefeld, herausgebrachten Hartmetalles Titanit ist dagegen bisher in der Literatur nur bekannt geworden, daß es aus einem Gemisch von Titancarbid und Molybdäncarbid mit einem Nickelzusatz besteht. Die Herstellung ist bisher in dem E. P. 383327 und dem F P 721766 geschützt. In Deutschland ist gleichfalls bisher ein Patent nicht erteilt worden.

In der Schweiz wird neuerdings nach Angaben des Schweizer Handelsamtsblattes und einiger Tageszeitungen von der Wolfram & Molybdän A. G. in Zürich ein Hartmetall Stellram erzeugt, daß im besonderen bei der Bearbeitung von Grauguß hervorragende Leistungen haben soll.

In Schweden ist ein Hartmetall Sintram, daß von der Arbit A. B. hergestellt wird, und einige weitere, von der Fagersta Bruks A. B. erzeugten Hartmetalle, namens Pansar, Vivax und Sego im Handel.

Die Geschichte der Erfindung der Sinterhartmetalle ist nicht uninteressant; sie kann als typisches Beispiel dafür gelten, daß für einen besonderen Zweck geschaffene Produkt eine zunächst nicht absehbare universelle Wichtigkeit erfahren können.

In der Glühlampen-Industrie wurden früher zum Ziehen des Leuchtkörpers der Wolframdrahtlampe ausschließlich Diamanten benutzt. Die zum Osram-Konzern gehörige Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung war bestrebt, die vor allem bei starkem Durchmesser teuren Diamanten möglichst vollwertig durch ein billiges Ziehsteinmaterial zu ersetzen. Während sich die sehr harten Carbide des Bors, Wolframs und Molybdäns und Siliciums allein infolge unzureichender Zähigkeit als unbrauchbar erwiesen, gelang es, die große Sprödigkeit des WC unter Beibehaltung einer ausreichenden Härte durch Legieren mit geringen Mengen von Hilfsmetallen, wie Fe, Ni, Co weitgehend zu vermindern. Die guten Erfolge beim Drahtziehen legten eine Anwendung des neuen Ziehsteinmaterials auch für andere Zwecke nahe. Sehr bald wurde gefunden, daß die Verwendung dieses Hartmetalles, wie das Produkt zunächst genannt wurde, große Vorteile in der Zerspanungstechnik mit sich bringt. Die Leistungen der besten Schnellstähle und Stellite wurden in vielen Fällen um ein mehrfaches übertroffen. Stellite wurden mit Widia bearbeitbar. Die Ausnutzung der Erfindung des neuen Materials wurde in Deutschland von der Friedrich Krupp A.-G. übernommen, die es seitdem unter der Bezeichnung Widia (wie Diamant) in den Handel bringt. In Amerika wird es von der Carboloy Co. unter dem

Namen Carboloy angefertigt. Beide Hartmetalle sind beinahe identisch. Seitdem das Widia im Jahre 1927 zum ersten Male auf der Leipziger Messe vorgeführt worden ist, hat es eine zunehmende Anwendung gefunden. Die Qualität wurde ständig weiter verbessert; im Jahre 1931 gelang eine weitere bedeutende Leistungssteigerung, besonders für Zwecke der Stahlbearbeitung, durch Schaffung des Widia X (vgl. Fig. 61)[1]).

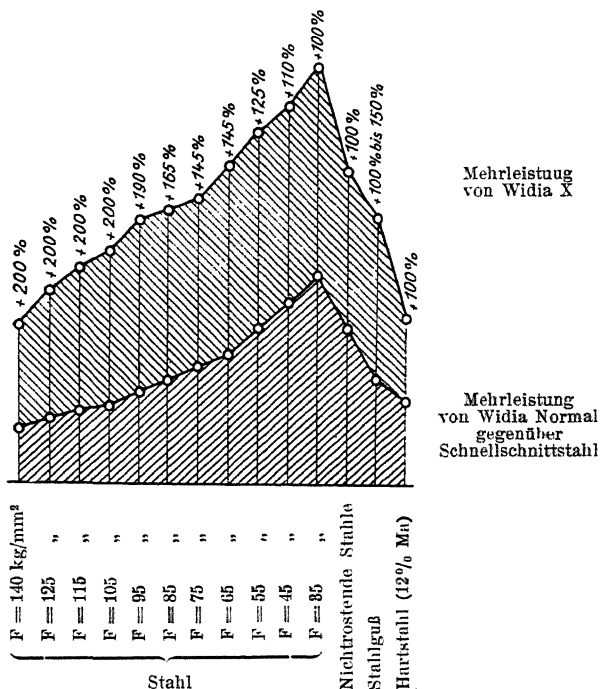



Fig. 61. Leistungsdiagramm des Widia N und Widia X im Vergleich zu besten Schnellschnittstählen.

Das Hartmetall Ramet, bei dem an Stelle des Wolframcarbides das Tantalcarbid benutzt wird, scheint dem neuerdings von den Deutschen Edelstahlwerken A.-G., Krefeld, herausgebrachten Hartmetall Titanit unterlegen zu sein. Letzteres stellt nach Angaben der Herstellerin einen weiteren nicht unwesentlichen Fortschritt dar. In

[1]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1931 über das Widia X.

Fig. 62 ist eine Darstellung der Leistungen des Titanits im Vergleich zu den anderen Hartmetallen gegeben. Die Kurve entstammt einem Prospekt der Deutschen Edelstahlwerke A.-G.[1]). Das neuerdings in England unter dem Namen „Cutanit" eingeführte Hartmetall besteht aus einem Molybdäntitancarbid[2]). Es dürfte wesensgleich mit dem Titanit sein.

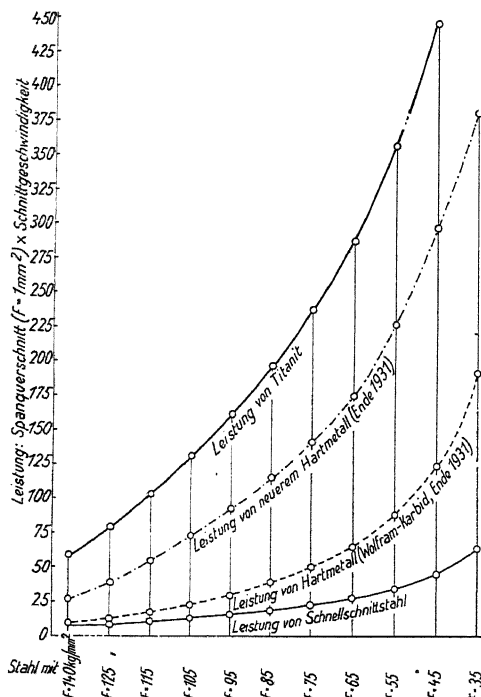



Fig. 62. Leistungsdiagramm des Titanits im Vergleich zu Schnellstahl und anderen Hartmetallen.

Die rasch erkannte Bedeutung der Sinterhartmetalle mit einem hochschmelzenden Metallcarbid als Hauptbestandteil und einem wesentlich niedriger schmelzenden Hilfsmetall hatte zur Folge, daß in einer großen Anzahl von erteilten Patenten und in einer noch größe-

[1]) Deutsche Edelstahlwerke A.-G., Prospekt 1931 über das Titanit.
[2]) —, Machinery, London **40**, 365 [1932].

ren Anzahl von Patentanmeldungen Hartmetall-Legierungen verschiedenster Art unter Schutz gestellt bzw. zu stellen versucht wurden. Im folgenden ist eine Zusammenstellung der Hartmetallpatente auf der Basis eines hochschmelzenden Carbides gegeben, wobei die in diesem Kapitel getroffene Unterteilung nach Guß- und Sinterkörpern beibehalten ist.

IX. Zusammenstellung der in Deutschland und den anderen Ländern bisher erteilten Patente auf dem Hartmetallgebiet.

Im folgenden ist eine Zusammenstellung der Hartmetallpatente gegeben, wobei diese dem Herstellungsverfahren entsprechend eingeordnet sind.

1. Schmelzlegierungen.
   a) Schmelzen der gesamten Hartmetall-Legierung.
   b) Schmelzen eines Bestandteils der Legierung, des Hilfsmetalls.
2. Sinterlegierungen.
   a) Sintern des Hartmetalls unter Atmosphärendruck.
   b) Sintern des Hartmetalls unter einem Druck, der wesentlich höher als 1 Atmosphäre liegt.
3. Formgebungspatente.
4. Legierungspatente ohne Angabe des Herstellungsverfahrens.

1. Schmelzlegierungen.

a) Schmelzen der gesamten Hartmetallegierung.

Bei den Hartmetallegierungen, die in diesem Abschnitt beschrieben sind, wird der aus einem oder mehreren hochschmelzenden Carbiden bestehende Formkörper mit oder ohne einen wesentlich niedriger schmelzenden Bestandteil im Kohlerohrofen oder im elektrischen Lichtbogen durchgeschmolzen und in geeigneten Formen erstarren gelassen.

1. *Lohmann und Voigtländer*, D. R. P. 286184 [1914].
   Schmelzen der Oxyde des W und Mo mit Kohle in Kohleform und in einem Kohlewiderstandsofen.
2. *Lohmann Metallgesellschaft*, D. R. P. 335405 [1918], E. P. 157769 [1921], Schw. P. 96340 [1921].
   Schmelzen von kohlenstoffreiem W, Mo, Ti, Cr, Fe. Formgebung der geschmolzenen Stücke durch Hämmern, Schmieden und Walzen. Die Werkstücke werden nachträglich carburiert.

3. *A. G. B. Felder-Clement*, D. R. P. 359785 [1918].
Ein Metall wie W, Mo, Ti, Zr, Fe, Ni mit B oder Se, frei von Sauerstoff oder Kohlenstoff, wird geschmolzen und die entstandene Legierung durch Walzen, Ziehen oder Hämmern bearbeitet. Das Schmelzen wird in Kohletiegeln vorgenommen, welche mit dem am schwersten schmelzbaren Metall ausgekleidet sind. Durch darauffolgende Oxydation oder Tempern wird eine Ausscheidung des aufgenommenen Kohlenstoffs vorgenommen. Die Produkte sind bearbeitbar.
4. *Lohmann Metallgesellschaft*, E. P. 157747 [1921] und Zus.-P. 157749 [1921].
Verfahren zur Herstellung von Blöcken und Werkzeugen aus Wolfram- oder Molybdäncarbid durch Schmelzen der Carbide in Kohleform.
5. *Lohmann Metallgesellschaft*, E. P. 157774 [1921], Schw. P. 96341 [1921].
Es werden Legierungen von Si und B mit einem oder mehreren Metallen, wie W, Mo, Fe, Ti, Ni, Cr in Kohletiegeln geschmolzen und nachträglich decarburiert.
6. *H. Lohmann*, E. P. 246487 [1926].
Es werden Wolfram- oder andere Säureanhydride oder die Metalle selbst in Gegenwart von geringen Mengen Th, U, Mo, Ta und dergl. in Kohletiegeln oder anliegenden Kohleformen geschmolzen, in welchen die flüssige Reaktionsmasse einläuft.
7. *H. Lohmann*, E. P. 248336 [1926].
Schmelzen von Rohwolfram mit 5—10% ThO_2 und 3—5% Mo in Gegenwart von Kohle im elektrischen Ofen.
8. *A. G. B. Felder-Clement*, D. R. P. 417392 [1920], E. P. 185313 [1921].
Formstücke aus Wolframcarbid mit freiem Kohlenstoff werden mit Mo, MoO_3 oder Molybdäncarbid zwecks Entfernung des freien Kohlenstoffs umgeschmolzen.
9. *G. Fuchs, A. Kopietz*, D. R. P. 307764 [1917], Zus.-P. 310041 [1918].
Harte erschmolzene Legierungen, bestehend aus 40—55 Teilen W, 30—40 Teilen Fe, 4—6 Teilen Ti, 2—4 Teilen C und gegebenenfalls 2 Teilen Ce. Das W kann durch Mo, das Fe durch Mn, Co und das Ti durch Zr, B, Si, U ersetzt sein. Nach dem Zus.-P. kann die Menge des W bis zu 60% betragen.
10. *H. K. Sandell*, A. P. 1268495 [1918].
Schmelzlegierungen, bestehend aus weniger als 5% Ni und mehr als 50% W und mehr als 3% C, oder mehr als 50% Ni und weniger als 50% W und mehr als 3% C, oder aus 4 Teilen Ni und 1 Teil W

und mehr als 3% C, oder aus 1 Teil Ni und 1 Teil W und mehr als 3% C.

11. *Gesellschaft für Wolframindustrie* — D.R.P. 320996 [1918], Schw. P. 89279 [1920].
Schmelzlegierungen, bestehend aus 40—50 Teilen W, 4—5 Teilen Ti, 30—40 Teilen Fe, 1—2 Teilen Ce, 2—4 Teilen C. Außerdem geringe Mengen Cr oder Ferrochrom.

12. *Gesellschaft für Wolframindustrie* — D. R. P. 401600 [1922].
Titancarbid wird mit Oxyden oder Carbiden der im weiteren angegebenen Metalle und mit Wolframpulver gemischt und im elektrischen Ofen geschmolzen. Die Legierungen bestehen aus 10 bis 15 Teilen Ti, 75—84 Teilen W, 2—3 Teilen seltene Erden, wie Th, Zr, Ce, 3—5 Teilen C.

13. *Guardian Metall Co.*, A. P. 1698212 [1922], 1702765 [1922].
Wolframoxyd wird mit Kohlenstoff und Nickelsulfid unter Zusatz von Calciumsulfat gesintert und geschmolzen. Statt $CaSO_4$ kann auch CaF_2 verwendet werden.

14. *S. Goldstein*, E. P. 175638 [1922].
Gemische von W- oder Mo-Pulver mit Diamantstaub werden im elektrischen Ofen, event. unter Zusatz von Ti oder Fe, erhitzt.

15. *General Electric Co.*, übertr. von *K. Schröter*, A. P. 1774849 [1923], E. P. 213214 [1923].
95.5—97.0% Wolfram und 3—4.5% Kohlenstoff, B, Ti, Si und dergl. werden gemischt und im elektrischen Lichtbogen geschmolzen.

16. *Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen*, Erfinder *K. Schröter*, D. R. P. 498349 [1923].
95.5—97% Wolfram und 3—4.5% Kohlenstoff werden geschmolzen und rasch abgekühlt, wobei die Legierung in büschelförmig angeordneten Krystallen erstarrt. Das W kann ersetzt werden durch Mo oder Cr, der Kohlenstoff durch B, Ti, Si. Es kann beim Schmelzen im Lichtbogen von einem C-reicheren oder auch einem C-ärmeren Material ausgegangen werden, wobei sich das Produkt anreichert oder verarmt, bis es den gewünschten C-Gehalt hat.

17. *Gewerkschaft Wallram*, D. R. P. 516656 [1924], Schw. P. 121603 [1925], E. P. 239499 [1925], F. P. 603924 [1925].
Schmelzen von W, Mo, U, Ti, Zr, Si mit Kohlenstoff evtl. unter Zusatz von Fo, Co, Ni, V als Kontaktkörper. Gegebenenfalls können auch die Carbide von W, Mo, U, Ti, Zr, B, Si allein oder Gemische derselben geschmolzen werden.

18. *Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen*, Erfinder *K. Schröter*, Russ. P. 14471 [1926].
Wolframcarbid mit 3—7% Kohlenstoff wird mit anderen, niedriger schmelzenden Metallen, wie Fe, Co, Ni vermischt, gepreßt und zum Schluß erhitzt.
19. *A. Brennecke*, F. P. 622301 [1926], Schw. P. 123974 [1925].
Wolframcarbide, -Boride, -Silicide und dergl. werden aus Wolframpulver und der erforderlichen Menge Kohle, Bor und Silicium erschmolzen, in Formen gegossen und bei etwa 120—150° unterhalb des Schmelzpunktes erstarren gelassen.
20. *Röchling-Buderus*, Schw. P. 123767 [1926] und Zus.-P. 126729 [1926], F. P. 609734 [1925].
Schmelzen von Wolframcarbid bei Gegenwart von Kohle mit einem Zusatz bis 5% WO_3, bis 5% Th, U, Ta oder deren Oxyde in Kohleformen. Nach dem Zus.-P. wird W mit 5—10% ThC_2 und gegebenenfalls 3—5% Mo bei Gegenwart von Kohle verschmolzen. C-Gehalt der erschmolzenen Legierung 4.5—5%.
21. *Schrobsdorf*, Schw. P. 137262 [1927].
Carbide der Metalle der 6. Gruppe werden mit mehr, als ihr eigenes Gewicht beträgt, mit den freien Metallen der 6. Gruppe verschmolzen, so daß die Legierung noch freies Metall enthält. Gegebenenfalls werden Metalle oder Carbide der Eisengruppe oder Vanadingruppe zugesetzt.
22. *W. Schrobsdorf*, E. P. 276011 [1927].
Schmelzlegierungen, bestehend aus hochschmelzenden Carbiden, wie Wolfram oder Molybdäncarbid, die kein freies C enthalten, mit Metallen, die unterhalb von 3000° kein Carbid bilden, wie Metalle der Pt-Gruppe oder Cu. Es können auch Zusätze von NbC oder Nb zugegen sein. Die Carbide können erst während des Einschmelzens erzeugt werden.
23. *O. L. Mills, Los Angeles*, A. P. 1721966 [1929].
Es werden 15—20 Teile Wolfram und 3—20 Teile WO_3 in einem Kohlegefäß zwischen Kohleelektroden im Lichtbogen geschmolzen.
24. *Vereinigte Stahlwerke A.-G.*, E. P. 355782 [1930].
Gußlegierungen von W, Mo, Cr, Co, Ni mit 2—5% C. Etwa 20 bis 6% des Kohlenstoffs sind als Graphit enthalten, welcher durch langsames Abkühlen oder durch eine verhältnismäßig große zugesetzte Menge von C entsteht.
25. *W. Müller und Prinzessin O. zur Lippe*, E. P. 348641 [1930].
Es werden Mischungen von wenigstens 55% Wolfram oder Mo oder W und Mo, 20—40% Cr, Fe, Co, Ni, Mn oder von zweien

dieser Metalle mit Kohle zusammengeschmolzen. Bei nicht mehr als 70% W oder Mo müssen mindestens 20% Cr vorhanden sein. Bei Abwesenheit von Cr müssen mehr als 70% W oder Mo oder beide vorhanden sein. Der C-Gehalt beträgt bis 2%; Härtungsmittel, wie B, Si, Al können bis zu 3% betragen.

26. *Bayrische Metallwerke A.-G.*, E. P. 716659 [1931].
Carbide des Si, Zr, Ce, Th oder mehrere von ihnen werden mit einem oder mehreren Metallen der Cr-Gruppe, wie Cr, Mo, W durch Zusammensintern oder Schmelzen legiert. An Stelle der Metalle der Cr-Gruppe können auch Metalle der Fe-Gruppe treten. Die Legierungen können auch Metalle beider Gruppen enthalten.

27. *Fr. Krupp A.-G.*, F. P. 715567 [1931].
Reines gepulvertes Bor wird mit 15% eines über 1000° schmelzenden Metalles wie Ti, Zr, V, W, Mn, Co, Fe, Cr gemischt, gepreßt und im Vakuum oder in reduzierender Atmosphäre geschmolzen. Gegebenenfalls wird gesintert oder druckverdichtet.

28. *E. A. Grönwall, S. G. Lind.* Stockholm und Arboga, Schw. P. 68675 [1928].
Wolfram wird mit geeigneten Metallen, welche mit W Hartmetall bilden, in Graphittiegeln oder Röhren geschmolzen. Die innere Wandung der Tiegel ist mit CaC_2 ausgekleidet. Sie kann auch durch kalkhaltige Bindemittel, wie CaO, $Ca(OH)_2$, CaSO zusammen mit einer dickflüssigen Lösung, von C-haltigen Bindemitteln wie Gummi, Leim, Melasse usw. überzogen werden.

29. *Yoshiatsu Kamishima, China,* F. P. 721267 [1931].
Durch Schmelzen hergestellte Hartmetallegierung, bestehend aus 10—90 Teilen W, 90—100 Teilen Zr und Zusätzen von C, Fe, Ni, Co, Mn, Al u. Cr einzeln oder gemeinsam. Durch die Zusätze wird die Zähigkeit der Legierung gesteigert, die Härte jedoch etwas herabgesetzt. Durch einen weiteren Zusatz von 0.5 Teilen Be u. 0.5—10 Teilen Ta wird die Härte gesteigert, ohne daß die Zähigkeit absinkt.

30. *W. Schrobsdorf,* Schw. P. 137805 [1927].
Legierung, enthaltend bis 60% von Metallen der Chromgruppe, bis 40% von Carbiden der Chromgruppe und außerdem bis 15% Nickel. Kleinere Zusätze von TaC, VC, ThC_2.

b) Schmelzen nur eines Bestandteils der Legierung, der als Hilfsmetall bezeichnet wird.

Bei den Metallegierungen, die im folgenden beschrieben sind, wird durch Sintern bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes

aus einem hochschmelzenden Carbid oder einem Gemisch von mehreren hochschmelzenden Carbiden ein poröser Formkörper hergestellt, der dann mit einem geschmolzenen wesentlich niedriger schmelzenden Hilfsmetall, wie etwa ein Metall der Eisengruppe, oder Kupfer getränkt wird.

31. *Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen*, D.R.P. 443911 [1922].
Poröse Carbide, wie Wolfram- oder Molybdäncarbidformstücke, werden mit flüssigem Eisen getränkt.

32. *Siemens & Halske A.-G.*, Erfinder *B. Fetkenheuer*, D.R.P. 427074 [1922].
Wolframcarbid wird in eine Schmelze eines wesentlich niedriger schmelzenden Metalles eingetragen. Es werden z. B. 1—20% Wolframcarbid in eine geschmolzene Legierung von 1 Teil Cr und 1—2 Teilen Co eingetragen.

33. *General Electric Co.*, übertragen von *H. Baumhauer*, A.P. 1512191 [1922].
Ein geformtes hochschmelzendes Carbid wird mit einem flüssigen Metall durchtränkt.

34. *Cl. A. Laise*, A.P. 1633258 [1925].
Es wird W- oder Ta-Pulver aus den Oxyden durch Reduktion hergestellt. Die Pulver werden mit Kohle oder mit Bor gemischt, gepreßt und im Vakuum oder reduzierender Atmosphäre bei 700—1000° gesintert. Gegebenenfalls kann noch B, Ti, Ta, Cr, Si zugesetzt werden. Die porösen Formstücke werden dann in ein Bad von geschmolzenem Cu, Ni oder dergl. eingetragen und bei der Schmelztemperatur des Badmetalles längere Zeit erhitzt.

35. *R. Walter*, A.P. 1803882 [1927].
Geformte und gesinterte Metalle, wie W, oder ihre Carbide werden mit leicht schmelzenden Metallen, wie Cr und Co, bedeckt und erhitzt. Die schmelzenden Metalle füllen die Poren des Formstückes aus.

36. *R. Walter*, D.R.P. 521785 [1928].
Verdichten von Hartmetallkörpern durch Einsaigern einer Co-Cr-Legierung, die noch andere Metalle der 6. Gruppe und bis 0.5% B oder Ti enthalten kann.

37. *Eisler Electric Corp.*, übertragen von *A. Laise*, A.P. 1842103 [1930].
Ein oder mehrere Carbide des W, Mo, U, Ti, Be, Cr und dergl. werden mit Bornitrid gemischt und gepreßt, bei 900—1000° C gesintert und die porösen Formstücke mit geschmolzenem Co oder Ni getränkt.

38. *Firth Sterling Steel Co., U. S. A.*, F. P. 689027 [1930].
Wolframcarbid, Chromcarbid oder Siliciumcarbid wird mit einem weichen Metall, vorzugsweise Co, umhüllt, die Masse geformt und auf Temperaturen erhitzt, bei denen das leichter schmelzende Metall schmilzt, das Carbid aber unverändert bleibt. Dabei durchdringt das Metall das Carbid, und es entsteht ein einheitliches Erzeugnis. Die Menge des eingedrungenen Hilfsmetalls beträgt 3.5—13%.

39. *Comp. Française pour l'Exploitation des Procèdés Thomson Houston*, F. P. 706829 [1930].
Werkzeuge werden mit Mischungen von Carbiden von W, Mo, Co und dergl. bedeckt. Zu diesem Zweck wird die fein gepulverte Mischung oberhalb des Schmelzpunktes des Co erhitzt und so auf das Werkzeug gebracht.

40. *Imperial Chemical Industries Ltd.*, E. P. 373113 [1930].
In geschmolzene, kohlenstoffhaltige Eisenlegierungen, wie z. B. Ferrowolfram, Ferromolybdän, Ferrochrom oder Bor-Eisenlegierungen werden carbidbildende Metalle oder Metalloide, wie W, Cr, Co, Mn, B, Si eingeführt. Der C-Gehalt der Endlegierung soll höchstens 7%, der Fe-Gehalt höchstens 30% betragen. Die carbidbildenden Metalle können auch als C-freie Verbindungen der Schmelze zugesetzt werden.

2. Sinterlegierungen.

a) Sintern des Hartmetalls unter Atmosphärendruck.

Bei den Hartmetallen, die in diesem Kapitel beschrieben sind, wird außer bei den ältesten vier Anmeldungen aus dem Jahre 1914 (41—44) dem im allgemeinen in einem Mengenverhältnis von 95—80% vorhandenen harten und hochschmelzenden Carbid-, Nitrid- und Boridbestandteilen ein wesentlich tiefer schmelzendes Hilfsmetall zugesetzt und das geformte Gemisch der beiden hoch- und tiefschmelzenden Komponenten einer Sinterung unterworfen, welche dem Formkörper die nötige Härte, Dichte und Festigkeit verleiht. Die Sintertemperatur ist dabei wesentlich tiefer als die Schmelztemperatur des harten Bestandteiles.

41. *Lohmann & Voigtländer*, D.R.P. 289066 [1914], Schw.P. 91932 [1919].
Wolframcarbid- oder Molybdäncarbidformstücke werden bis knapp unterhalb ihres Schmelzpunktes in Kohleformen hochgesintert.

42. *Lohmann & Voigtländer*, D. R. P. 292583 [1914].
Wolframcarbid- oder Molybdäncarbidformstücke werden in eisernen Formen in reduzierender Atmosphäre gesintert.

43. *Lohmann & Voigtländer*, D.R.P. 295656 [1914], Schw.P. 93496 [1919].
Die Wolfram- oder Molybdäncarbidformstücke werden einer zweiten Erhitzung ausgesetzt, jedoch in der Weise, daß sich noch keine neuen Krystalle bilden.

44. *Lohmann & Voigtländer*, D. R. P. 295726 [1914].
Das Krystallwachstum der Wolfram- und Molybdäncarbidformstücke beim Sintern wird durch Zusatz von Mo, Mo-Oxyd vermieden.

45. *A. J. Liebmann, Cl. A. Laise*, A. P. 1343976 und 1343977 [1917].
Hartmetallegierungen, besonders für Ziehsteine, bestehend aus W oder Mo oder Gemischen von beiden mit Ti, B, Fe, Si, Ni, Cr, Pt, Th, Zr, U und C. Das Ausgangsmaterial, welches, wie im folgenden beschrieben, noch einer äußeren oder inneren Härtung oder beiden unterworfen wird, besteht aus 91—96% W, 0.6% Fe, 0—3.9% TiO_2, 0—3.9% ThO_2 oder Th und 0.1—1% C. Von diesem Material wurden Stäbe gepreßt (15—25 tons pro square inch) und in zwei Stufen bei 1200° und dann bei 1600° je 15 Minuten im Vakuum in reduzierender Atmosphäre gesintert. Dann werden die Formstücke für Ziehsteine abgedreht und bei Weißglut gehärtet. Die Härtung erfolgt 1. durch Widerstandserhitzung der Formstücke zwischen Kohle oder Borelektroden, 2. durch Einbetten der Formstücke in ein Härtepulver aus C, B, Si, Ti und dergl., 3. durch Zementieren der Formstücke in einem kohlenstoffhaltigen Gas. Die 3 Verfahren können miteinander kombiniert werden. Als Ausgangsmaterial kann auch W + C oder WO_3 + C unter Zusatz von B, Si, Ti, Th und dergl. oder deren Oxyde verwendet werden. Die Anmelder unterscheiden eine äußere Härtung durch Einwirkung der kohlenstoffhaltigen Gasphase oder unter Zugabe der genannten Härtepulver von der Oberfläche her, eine innere Härtung durch Zusatz der genannten Härtemittel zum Ausgangsmaterial oder eine Kombination beider Verfahren.

46. *General Electric Co.*, übertragen von *Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen*, E. P. 213524 [1923].
Wolframpulver wird mittels C-haltiger Gase in Carbid von 3—10% C verwandelt und mit mehr als 10% Fe, Co oder Ni oder mehreren dieser Metalle gemischt und gesintert.

47. *Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen*, Erfinder *K. Schröter*, D. R. P. 420689 [1923]. — *General Electric Co.*, übertragen von *K. Schröter*, A. P. 1549615 [1923].
Wolframpulver wird in bekannter Weise carburiert, bis ein Carbid von 3—7% C entsteht, dieses mit bis zu 10% eines Hilfsmetalles

von wesentlich niedrigerem Schmelzpunkt der Eisengruppe, wie Fe, Co, Ni, vorzugsweise Co, gemischt und gesintert.

48. *Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen*, Erfinder *K. Schröter*, D.R.P. 434527 [1925]. — *General Electric*, übertragen von *Patenttreuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen*, E.P. 251329 [1925]. Wolframpulver wird bei 1050° in einem Strom von Leuchtgas oder Wasserstoff, der durch Benzol geleitet wird, erhitzt, bis ein Carbid von 6.2% C entsteht. Dieses wird mit einem wesentlich niedriger schmelzenden Metall der Eisengruppe, wie Fe, Co, Ni, vorzugsweise Co, mit 10—20% gemischt, gepreßt und gesintert.

49. *Metallabor A.-G., Luzern*, Schw. P. 126013 [1927]. W wird mit nicht mehr als 3% C legiert und die Masse bis zum Erweichen, jedoch nur unterhalb des Schmelzpunktes, erhitzt. Es können Fe, Co, Ni, Mn, Cr und Ta zulegiert werden.

50. *Fr. Krupp A.-G.*, E.P. 279376 [1927]. Carbide des W oder ähnlicher Metalle werden mit einem weichen Metall, wie Co, Fe, Ni legiert. Jeder der zusammenzulegierenden Stoffe wird zunächst für sich gemahlen, gehämmert und bei 1300 bis 1600° nochmals gesintert.

51. *Fr. Krupp A.-G.*, E.P. 278955 [1927]. Graphitfreies Wolframcarbid wird in oxydierender Atmosphäre in einem gasgeheizten Ofen oder in reduzierender Atmosphäre in einem mit Wasserstoff gespülten Ofen aus Wolframpulver und überschüssigem Ruß hergestellt und das entsprechende Carbid mit Fe, Co, Ni legiert.

52. *Fr. Krupp A.-G.*, Schw. P. 129647 [1927]. Hartmetallegierung aus graphitfreiem Carbid, z. B. Wolframcarbid mit 5.2—6.2% gebundenem C.

53. *Fr. Krupp A.-G.*, A.P. 1757846 [1928]. Carbide hochschmelzender Metalle mit Bindemitteln von Metalloiden oder niedrig schmelzenden Metallen bis zu 15% gemischt, geformt und gesintert.

54. *Firth Sterling Steel Co.*, übertragen von *G. J. Comstock*, A.P. 1815613 [1928]. Wolframcarbid oder ein harter hochschmelzender Stoff und 3 bis 20% Mn und ein 0.25—1.25% Kohlenstoff enthaltender Manganstahl werden mit einem organischen Bindemittel und Wasser unter Druck geformt und bis zum Schmelzen des Stahles erhitzt. Die Menge des hochschmelzenden Carbides ist größer als die Menge des Manganstahls.

55. *Siemens Schuckertwerke A.-G.*, Erfinder *B. Fetkenheuer*, D.R.P. 520139 [1928].
Herstellung gesinterter Legierungen, die als wesentlichen Bestandteil ein hochschmelzendes Carbid eines oder mehrerer Metalle, wie W, Mo, Ti, V, U und als weiteren Bestandteil mindestens eines der Metalle der Eisengruppe, wie Co, Fe, Ni enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzmetalle in Form der Salze organischer Säuren mit dem Hauptbestandteil gemischt und dann durch Reduktion frei gemacht werden. Das Gemisch wird dann der zur Sinterung erforderlichen Temperatur ausgesetzt.
56. *G. J. Dillon* und *L. P. Malkow*, Russ. P. 23620 [1930].
Gesinterte Hartmetallegierungen aus Wolfram- oder Molybdäncarbid und Co oder W und Co als Hilfsmetall.
57. *Tool Metal Mfg. Co.*, E. P. 369854 [1931].
Gesintertes Hartmetall aus VC, NbC und 2.5—5% Fe, Ni.
58. *Fr. Krupp A.-G.*, Belg. P. 362618 [1929].
Metalle werden mit C, B, Si geschmolzen, nach Erzielung eines gewünschten Gefüges gepulvert, gepreßt und gesintert.
59. *Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft*, D. R. P. 555786 [1930]. — *Comp. Française des Procèdes Thomson Houston*, F. P. 38897 [1930].
WO_3 oder ein anderes Oxyd der 6. Gruppe wird mit Kohle in eine wäßrige Co-Acetatlösung eingetragen, die Lösung verdampft und der Rückstand in reduzierender Atmosphäre erhitzt, gepreßt und bei 1500° gesintert.
60. *British Thomson Houston Co.*, E. P. 289477 [1928].
Mischungen eines gepulverten Metalls der Chromgruppe, wie W, und eines gepulverten Metalles der Eisengruppe, wie Co und Kohle, werden in Kohleformen mit Kohleelektroden bei 1300—1450° gesintert.
61. *F. W. Rauth*, F. P. 655216 [1928].
Die durch Si bedingte Brüchigkeit der WC- und MoC-Legierungen mit Fe, Co und Ni wird durch Verwendung der in elektrolytischer Form abgeschiedenen reinsten Eisenmetalle oder durch Zusatz von Cu oder Mn oder beiden vermieden.
62. *F. W. Rauth, U. S. A.*, F. P. 655208 [1928].
Die Abscheidung von freiem Kohlenstoff in Legierungen von WC oder MoC mit Metallen der Eisengruppe wird durch Abschrecken der Legierungen von Temperaturen des Schmelzpunktes des Hilfsmetalles ab vermieden.
63. *R. Walter*, F. P. 656678 [1928], E. P. 316702 [1929].
Metallegierungen, die reich an Nitriden sind. Carbonnitride von Metallen oder Nichtmetallen oder Gemische von beiden werden

gegebenenfalls unter Zusatz von Nitriden von Metallen oder Nichtmetallen oder beiden gesintert.

64. *Firth Sterling Steel Corp.*, übertragen von *R. B. Welch*, A. P. 1833099 [1929].
Carbide des W, Cr, Si werden elektrolytisch mit einem leichter schmelzenden Stoff, wie Co, Fe, Ni, Cu überzogen, gewaschen, getrocknet und gepreßt, und dann bei 1000° C in reduzierender Atmosphäre geglüht. Die Masse wird dann nachbearbeitet und bei 1450—1500° C nochmals gesintert.

65. *Fr. Krupp A.-G.*, Schw. P. 141611 [1929].
Schwer schmelzbare Metalle, wie W, und Metalloide, wie C, werden unter Zusatz von Ti geschmolzen, dann gepulvert, das Pulver gepreßt und unterhalb von Temperaturen gesintert, bei denen keine Gefügeänderung eintritt.

66. *Fr. Krupp A.-G.*, E. P. 310885 [1929], Schw. P. 140173 [1929].
Legierungen von W oder Mo mit einem niedriger schmelzenden Metall werden mit Kohle zusammengeschmolzen, die erstarrten Produkte gepulvert, gepreßt und bei 2000—2400° gesintert.

67. *R. Walter*, F. P. 685640 [1929].
Mischungen von wenigstens 50% gepulvertem Wolframcarbid oder Wolframcarbid und Wolframcarbonnitrid und 5—30% eines Metalles der Chromgruppe, vorzugsweise W oder Cr oder mehrere dieser Metalle, und einem oder mehreren Metallen der Eisengruppe, vorzugsweise Co, werden gepreßt und gesintert.

68. *Vanadium Alloys Steel Co.*, übertragen von *V. Ph. McKenna*, A. P. 1737255 [1929].
Sehr fein gepulvertes Wolfram wird mit 3—7% Ruß im Graphittiegel bei 1300° C erhitzt, das Carbid mit 4.4 Teilen fein gemahlenem Beryllium gemischt und 7 Stunden bei 1300° gesintert.

69. *British Thomson Houston Co.*, E. P. 346632 [1930].
Mischungen von Wolframsäure, gereinigter Kohle und Kobaltoxyd werden in reduzierender Atmosphäre 4 Stunden bei 1125 bis 1175° C erhitzt, dann gesintert.

70. *W. D. Romanow*, *W. J. Riskin*, Russ. P. 22267 [1930].
Zerkleinertes Hartmetall wird mit einer Salzlösung des Metalls, das der Legierung zugesetzt werden soll, angerührt und dann durch Reduktion das betreffende Metall freigemacht. Die Masse wird gepreßt, gesintert und gegebenenfalls in der Hitze gepreßt.

71. *British Thomson Houston Co.*, übertragen von *Le Roy L. Wyman*, E. P. 359427 [1930].
Ein Carbid der 6. Gruppe des periodischen Systems, im besonderen

WC, und ein Metall der Eisengruppe, im besonderen Co, bis zu 25%, und höchstens 3% eines die Kornvergröberung hindernden Mittels, wie ThO_2, werden gepreßt und gesintert. Im Ausgangsmaterial wird WO_3 mit einer Th-Lösung zu einem Brei verrührt, reduziert, mit Co gemischt und weiter verarbeitet.

72. *British Thomson Houston Co.*, übertragen von *S. L. Hoyt*, E. P. 354028 [1930].
    Legierungen, bestehend aus 50 Teilen Wolframcarbid und 7.5 Teilen Uran werden hergestellt durch Mischen, Pressen und Sintern bei 1500—1600° C.
73. *British Thomson Houston Co.*, übertragen von *F. C. Kelley*, E. P. 355041 [1930].
    Wolframcarbid wird mit 9% Mn gemischt, geformt und bei 1300° C gesintert.
74. *Comp. Française pour l'Exploitation des Procèdes Thomson Houston*, F. P. 38878 [1930].
    Gesinterte Massen aus dem Carbid eines hochschmelzenden Metalles, wie WC, und einem Metall der Eisengruppe, wie Co, bis zu 13% des letzteren, werden mit Cu verkittet, dieses von der Oberfläche des Formstückes wieder abgelöst und die Masse geschmiedet.
75. *Fansteel Products Co.*, F. P. 713086 [1931], F. P. 713087 [1931].
    Gepulvertes Ta, Nb, Mo oder Gemische derselben wird mit feingepulverter Kohle oder Bor bis zur Bildung des Carbides oder Borides erhitzt, dann fein gemahlen und in reduzierender Atmosphäre geglüht, dann werden 3—15% eines oder mehrerer Metalle der Eisengruppe zugemischt, die Mischung fein vermahlen, gepreßt und bei 1300—1400° C gesintert.
76. *British Thomson Houston Co.*, übertragen von *G. F. Taylor*, E. P. 364718 [1931].
    Mischungen eines Carbides der 6. Gruppe, vorzugsweise Wolframcarbid, mit einem Metall der Eisengruppe, vorzugsweise Co, werden gepreßt und gesintert. Das Produkt wird von neuem gemahlen, abermals gepreßt und gesintert.
77. *Fr. Krupp A.-G.*, F. P. 716597 [1931].
    Mischungen von Borcarbid mit einem oder mehreren oberhalb 2000° C schmelzenden Carbiden, wie die Carbide des W, Mo, V, Ti, Zr, Hf, Si und einem oder mehreren Metallen, wie Co, Ni, Fe, Cr, welche die Sintertemperatur herabsetzen und die Zähigkeit erhöhen, werden unter Druck geformt und im Vakuum gesintert. An Stelle der Carbide können auch die Bildungskomponenten derselben (Metall und Kohlenstoff) zugesetzt werden.

78. *Fr. Krupp A.-G.*, F. P. 718697 [1931].
Mischungen von Wolframcarbid mit 3—7% C und höchstens 20% eines Metalles der Eisengruppe, wie Fe, Co, Ni, und eines oder mehrerer Carbiden des V, Nb, Ta in Mengen von 0.1—30% werden in der an sich bekannten Weise verarbeitet und gesintert. Der Zusatz von V, Nb, Ta bewirkt eine Erhöhung der Härte der Legierung.
79. *Fr. Krupp A.-G.*, F. P. 721024 [1931].
Gesinterte Hartmetalle bestehend aus dem Carbid eines hochschmelzenden Metalles und einem wesentlich niedriger schmelzenden Hilfsmetalle wie Fe, Co, Ni. Als hochschmelzende Carbidmischung wird ein Gemisch von VC, NbC oder VC, TaC oder VC, NbC, TaC verwendet. Durch die Gegenwart des VC wird die Zähigkeit der Legierung gesteigert.
80. *Fr. Krupp A.-G.*, übertr. v. *E. Schnebel*, Traunstein, A.P. 1855994 [1929].
Herstellung von gesinterten Hartmetallegierungen ohne Zusatz von niedrig schmelzenden Hilfsmetallen beim Sintern. Die Carbide werden geschmolzen und z. B. durch Abschreckguß einer solchen Behandlung unterworfen, daß beim Erstarren keine Entmischung eintritt. Die Carbide werden nach dem Zerkleinern gepreßt und unterhalb einer der Rekrystallisation liegenden Temperatur gesintert. An Stelle der Carbide kann man auch andere Verbindungen der Metalle mit Elementen der Kohlenstoffgruppe verwenden.
81. *Fr. Krupp A.-G.*, *Essen*, Erf. *H. Vogtländer*, *O. Kaufels*, Schw. P. 69243 [1929].
Durch Schmelzen stellt man einige Ausgangsstoffe (W oder Mo, ein bei niedriger Temperatur schmelzendes Metall, bzw. Metalloid und Kohle) enthaltende Legierung her, worauf man pulvert und sintert.
82. *Deutsche Edelstahlwerke A.-G. und Siemens & Halske A.-G.*, F.P. 721766 [1931], E. P. 383327 [1931].
Hartmetallegierung, deren Basis aus mindestens 66% Titancarbid besteht. Als Hilfsmetalle werden Metalle der Eisengruppe einzeln oder zu mehreren verwendet. Ein Teil des Titancarbids kann durch ein anderes Carbid, wie Wolfram-, Molybdän- oder Tantalcarbid, ersetzt sein. Die Einführung des Hilfsmetalles geschieht entweder durch Zumischen zum gepulverten Carbid oder durch Eintränken nach dem Pressen und Sintern.
83. *Fansteel Products Co.*, E. P. 373708 [1931].
Hartmetallegierung mit einer Basis von Tantalcarbid und einem oder mehreren Hilfsmetallen der Eisengruppe, vorzugsweise in

Mengen von 5—15% als Hilfsmetall. Die gepulverte Mischung wird in Formen gepreßt und bei 1350—1400° gesintert.

84. *Callite Products Co. Inc., Union City, New Jersey,* übertragen von *Clemens A. Laise,* A.P. 1858300 und A.P. 1858244 [1930]. Werkstoff hoher Härte, bestehend aus 60—90% eines Carbides von W, Ur, Mo oder Be, 2—25% eines Oxydes von Al, Ta oder Ti und einem als Bindemittel dienenden Metall der Eisengruppe als Rest. Die pulverförmigen Metallverbb. werden gepreßt, in die Endform gebracht und bei etwa 1000° gesintert. Die Einführung des Hilfsmetalles kann durch Eintränken des fl. Metalles oder durch Zumischen zu den Metallverbb. vor dem Verpressen erfolgen. Die Werkstoffe besitzen neben hoher Härte sehr hohe Zähigkeit. Außerdem sind sie bei hohen Temperaturen beständig. In A.P. 1858244 wird ein Werkstoff mit ähnlichen Eigenschaften folgender Zusätze empfohlen: 60—85% eines Carbides von W, Ur, Mo oder Ti, 2.5—15% eines Carbides von Si, Al, B, Be und 5—30% eines Metalles der Eisengruppe als Rest.

85. *Fansteel Products Co.,* Erfinder *Clarence W. Balke,* Aust. P. 960/1931 [1931] und Aust. P. 1325/1931 [1931]. Gesinterte Hartmetallegierung, bestehend aus Ta, C und Ni als Hilfsmetall. Das Ta kann ganz oder teilweise an C gebunden sein. Eine geeignete Legierung, in der alles Ta als Carbid gebunden ist, besteht aus 10% Ni, 5.75% C, Rest Ta. Die Werkstoffe besitzen neben einer hohen Zähigkeit hohe Härte. Gemäß Aust. P. 1325/1931 soll der C in der Legierung durch B ersetzt werden.

86. *Comp. Francaise pour l'Exploitation des Procédés Chomson-Houston,* F.P. 728468 [1931]. Gesinterte Hartmetallegierung, bestehend aus Ti-Carbid allein oder in Mischung mit anderen Carbiden, wie W-Carbid und einem Metall der Eisengruppe in einer Menge von etwa 25% oder darunter. Ein Teil des Ti-Carbides kann durch Ti-Nitrid oder -Borid auch ersetzt sein.

87. *Friedrich Krupp A.-G., Essen,* E.P. 376836 [1931]. Durch Schmelzen oder Pressen und Sintern hergestellte Hartmetallegierung, bestehend aus B als Hauptbestandteil und einem oder mehreren Metallen von hohem F., wie Ti, Zr, V, Cr, W, Mn, Co oder Fe. Zur Herstellung einer Sinterlegierung setzt man zu B 15% Zr in fein verteilter Form und erhitzt die Mischung im Vakuum auf 1350°, um ein gasfreies Produkt zu erhalten. Die Mischung wird verpreßt und der Preßling im Vakuum bei 1800°

vorgesintert und nach Bearbeitung auf die Endform ebenfalls im Vakuum bei etwa 2100° hochgesintert.

88. *Fansteel Products Co.*, Erfinder *Clarence W. Balke*, E. P. 376299 [1931] und Aust. P. 961/1931 [1931].
Herstellung von gesinterten Hartmetallen aus einer gepulverten Mischung von hochschmelzenden Metallen, besonders Ta, einem Metalloid, wie C oder B, und einem Metall der Eisengruppe als Hilfsmetall. Zur Erzielung eines porenfreien Produktes wird das Sintern unter Druck im Vakuum vorgenommen. Zweckmäßig wird auch das Carbid bzw. Borid vor der Zumischung des Hilfsmetalles durch Erhitzen im Vakuum entgast.

89. *Fansteel Products Co.*, Erfinder *Clarence W. Balke*, E. P. 375854 [1931] und Aust. P. 1328/1931 [1931].
Herstellung von gesinterten Hartmetallegierungen, bestehend aus dem Carbid oder Borid von Ta, Mo, Nb oder W und einem Metall der Eisengruppe, besonders Ni. Die Einführung des Ni in das Sintergemisch geschieht durch Mahlen des Carbides oder Borides mit Ni-Kugeln. (Die Kugeln werden abgemahlen.) Zur Vermeidung von Oxydation von Ni wird in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffes von niedrigem Kp. gemahlen. Letzterer wird durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre entfernt. Die Mischung wird in bekannter Weise gepreßt, dann bearbeitet und schließlich gesintert.

90. *Fansteel Products Co.*, Erfinder *Clarence W. Balke*, E. P. 376266 [1931] und Aust. P. 1329/1931 [1931].
Gesinterte Hartmetallegierung, bestehend aus W- oder Ta-Carbid, vorzugsweise zu gleichen Teilen, und einem Metall der Eisengruppe als Hilfsmetall, besonders Ni, in Grenzen von 5—9%. Die Legierung soll kein oder wenig freies W oder Ta enthalten. Sie besitzt neben hoher Härte und Zähigkeit große Temperaturbeständigkeit.

b) Sintern des Hartmetalls unter einem Druck, der wesentlich höher liegt als 1 Atmosphäre.

Bei den Hartmetallegierungen, die im folgenden beschrieben sind, werden Carbide, Boride und Silicide oder ähnliche Hartstoffe mit oder ohne Zusatz eines wesentlich niedriger schmelzenden Hilfsmetalles bei einem Druck, der wesentlich höher als eine Atmosphäre liegt, auf einer unterhalb des Schmelzpunktes der harten Komponenten liegenden Temperatur erhitzt.

91. *O. Diener, Breslau,* D. R. P. 504484 [1926].
Carbide, Silicide, Boride, Aluminiumoxyd oder Gemische von diesen werden unter Druck von mindestens 100 kg/qcm auf eine unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur erhitzt. Statt der fertigen Verbindung können auch die im molekularen Verhältnis gemischten Ausgangskomponenten der Verbindungen verwendet werden.

92. *O. Diener, Breslau,* E. P. 294086 [1928].
Wolfram wird mit mehr als 3% gebundenem Kohlenstoff und gegebenenfalls bis 0.1% Bor, bis 1.5% Silicium oder beiden in Formen schnell auf 2000° erhitzt und einem Druck von 150—200 Atmosphären ausgesetzt.

93. *Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin,* übertragen von der *General Electric Co.,* übertragen von *S. L. Hoyt,* Ungar. P. 97051 [1928].
Wolframcarbid wird mit einem Metall der Eisengruppe oder mit Kupfer innig vermischt und bei einem Druck von 70 kg/qcm bei 1300—1450° gesintert. Das Hilfsmetall kann in Mengen bis zu 25% zugegen sein; die Sintertemperatur soll oberhalb des Schmelzpunktes des Hilfsmetalles liegen.

94. *Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin,* übertragen von der *General Electric Co.,* übertragen von *E. G. Colonie,* Ungar. P. 98262[1928]. (Zusatz zu Ungar.-P. 97051, s. Nr. 87.)
Wolfram, Kohlenstoff und ein Hilfsmetall, z. B. Kobalt oder Kupfer, werden in Gegenwart reduzierender Gase gleichzeitig aufeinander unter Druck und bei hoher Temperatur einwirken gelassen.

95. *General Electric Co.,* übertragen von *F. C. Kelley,* A.P. 1794300 [1928].
W, Co und C werden unter Zusatz eines organischen Bindemittels gemischt, gepreßt und gesintert, wobei eine zusammenhängende, feste Masse entsteht, die bei 1350° C durch mechanische Bearbeitung, wie Schmieden, Pressen, Hämmern usw. zu Werkzeugen geformt werden kann.

96. *British Thomson Houston Co.,* übertragen von *S. L. Hoyt,* E. P. 288521 [1928].
Mischungen eines gepulverten Metalles der Chromgruppe, wie W, und eines gepulverten Metalles der Eisengruppe, wie Co, und Kohle werden unter einem Druck von 1000 Atmosphären bei 1300—1450° C durch Widerstandserhitzung erhitzt. An Stelle des kohlehaltigen Gemisches kann auch das Carbid des Metalles der Chromgruppe mit dem Eisenmetall verwendet werden.

97. *Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson Houston*, F.P. 654210 [1928]. — *General Electric Co.*, übertragen von *E. G. Gilson*, A.P. 1756857 [1927].
Der gleiche Anspruch wie bei Nr. 90. Außerdem können statt Gemische von W, Co, C oder WC, Co auch kohlefreie Gemische von W, Co in einem kohlehaltigen Gas, wie Methan und dergl. erhitzt werden. Der beim Sintern aufzuwendende Druck beträgt 70 kg/qcm.

98. *S. L. Hoyt*, Japan. P. 79188 [1928].
Wolframpulver wird mit Kohle vermischt und das entstandene Carbid mit 3—7% C mit 5% Co oder einem anderen tiefer schmelzenden Metall vermischt und fein gemahlen. Das Pulver wird in Formen unter einem Druck von 1000 Pfund/q Zoll bei 1500 bis 1350° C erhitzt.

99. *Fr. Krupp A.-G.*, E.P. 310876 [1929].
Mischungen von Wolfram, Molybdän und Kohlenstoff sowie gegebenenfalls leichter schmelzenden Metallen oder Metallcarbiden werden unterhalb des Schmelzpunktes der Mischung bis zum Erweichen erhitzt und unter Druck geformt.

100. *General Electric Co.*, übertragen von *S. L. Hoyt*, A.P. 1803189 [1919].
95 Teile Wolfram, 5 Teile Borcarbid und 15 Teile Kobalt werden einzeln oder gleichzeitig in Kohleformen bei 1350° einem hohen Druck ausgesetzt.

101. *Comp. Française pour l'Exploitation des Procèdes Thomson Houston*, F.P. 698333 [1930].
Ein gepulvertes Carbid der 6. Gruppe des periodischen Systems, im besonderen Wolframcarbid, wird mit Uran gemischt und bei 1500—1660° unter Druck von 60 kg/qcm gepreßt.

102. *British Thomson Houston Co.*, übertragen von *S. L. Hoyt*, E.P. 360709 [1930].
Werkzeuge, welche aus 97—80% Wolframcarbid und 3—20% Kobalt bestehen, werden in dicht anliegenden Kohleformen eingeschlossen und bei 1375° einem hohen Druck ausgesetzt.

103. *Vanadium Alloys Steel Co.*, übertragen von *Ph. M. McKenna*, A.P. 1848899 [1930].
Mischungen von 70—30% gepulvertem Wolfram bzw. der äquivalenten Menge Molybdän entsprechende Mischungen von Wolfram und Molybdän mit 70—30% des gepulverten Carbides eines Metalles der ersten Reihe der 6. Gruppe des periodischen Systems, wie Tantal, Vanadin oder Niob, werden in Kohleformen unter hohem Druck mit Induktionsströmen erhitzt. Es entsteht

eine zusammenhängende Masse von gleichmäßigem Bau und einer Härte, die größer ist als die Härte von gehärtetem Schnellstahl, Legierungen von Wolfram, Kohlenstoff, Kobalt und dergl. Die Legierungen dienen zur Herstellung von Schneidwerkzeugen.

104. *Fansteel Products Co.*, F. P. 713087 [1931].
93.0—95% eines hochschmelzenden Metalles, wie Wolfram oder Tantal, werden mit 5—6.2% Kohlenstoff oder Bor gemischt, annähernd bis zum Schmelzen erhitzt, gepulvert und mit 3—15% eines Metalles, wie Eisen oder Kobalt, das tiefer als das Carbid schmilzt, unter Druckerhitzung legiert.

105. *Ph. M. Mc. Kenna*, F.P. 726442 [1931].
Sinterhartmetall bestehend aus dem Monocarbid eines Metalles der 1. Untergruppe der 5. Gruppe wie Ta, Nb, V in einem Anteil von 30—70% und dem Rest an W oder Mo, vorzugsweise 50 Atom%. Das Sintern erfolgt bei 2000° C bei 280 Atm.

106. *Fr. Krupp A.-G.*, F.P. 720096 [1931].
Pulverförmige, körnige, gesinterte oder geschmolzene Mischungen von W, Mo, Cr, Ta, V, Zr, B, Si oder mehreren dieser Elemente mit z. B. 5% Kohle, Carbide oder Carbonitride dieser Stoffe werden bei einer kritischen, unterhalb ihres Schmelzpunktes liegenden Temperatur, z. B. 1800° C in vorzugsweise Kohleformen bei einem hohen, z. B. bei 150 Atmosphären liegenden Druck verdichtet.

3. Formgebungspatente.

In diesem Teil werden Patente beschrieben, die die Formgebung von Hartmetall zum Gegenstand haben oder die besondere Maßnahmen beim Mahlen von Hartmetallpulvern betreffen.

107. *Fr. Krupp A.-G.*, Erfinder *K. Schröter*, D. R. P. 481212 [1925], Schwed. P. 65409 [1926], Schw. P. 120304 [1926], Tschechoslow. P. 24715 [1926]. E. P. 262723 [1927].
Verfahren zur Herstellung von Werkzeugen aus durch Sinterung hergestellten Hartmetallegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßkörper, der aus einem Gemisch von sehr harten Pulvern, wie Wolframcarbid, und einem weiteren Bestandteil, wie Kobalt, Eisen, Nickel besteht, erst bei einer Temperatur von etwa 700 bis 1100° C vorgesintert, zweckmäßig 900°, dann möglichst auf die Endform bearbeitet und dann wesentlich höher gesintert wird.

108. *P. L. & Co., Los Angeles*, übertragen von *H. J. Morgan*, A. P. 1824166 [1929].
Weiche Metalle werden mit Mischungen von oxydischen Erzen oder Verbindungen schwer schmelzbarer Metalle, im besonderen

Wolfram, und reduzierenden Stoffen, wie Kohlenstoff, Silicium und dergl. bedeckt, auf Reduktionstemperatur erhitzt oder mit Wasserstoff reduziert. Es entstehen bei Gegenwart von Kohlenstoff Carbidoberflächen.

109. *Fr. Krupp A.-G., Essen,* Erfinder *K. Schröter* und *H. Wolff,* D. R. P. 531921 [1930], Schw. P. 150995 [1930].
Ausmahlen von Hartmetallpulvern in nicht oxydierenden und bei niedriger Temperatur unzersetzt verdampfenden organischen Flüssigkeiten, wie Methylenchlorid.

110. *Fr. Krupp A.-G., Essen,* F. P. 705132, 705134 [1930].
Ein annähernd zylindrischer Körper aus hartem Metall, z. B. Wolframcarbid enthaltende Legierungen, mit einem Metall aus Stahl verlötet, der Stahlmantel einer Hitzebehandlung unterworfen und abgeschreckt. Zur Herstellung des Metalles verwendet man einen Stahl, dessen Härtungstemperatur nur wenig unter der Temperatur der meist mit Kupfer erfolgenden Lötung liegt, z. B. einen 0.3% Kohlenstoff, 3% Chrom, 9% Wolfram und 0.3% Vanadin enthaltenden Stahl.

111. *Fr. Krupp A.-G.,* Schw. P. 130203 [1927].
Hartmetallegierung mit einer Porengröße kleiner als 0.01 mm. Die Korngröße der Ausgangsstoffe ist kleiner als 0.0001 mm.

112. *Fr. Krupp A.-G.,* Erfinder *K. Schröter, H. Wolff, H. vom Hoff,* D.R.P. 549731 [1930].
Herstellung von Hartmetallhohlkörpern durch Aufpressen des Hartmetalles auf einen Kohlekern.

113. *Gewerkschaft Wallram, Essen,* D. R. P. 478318 [1926].
Verfahren zum Gießen von Ziehsteinen unter Kühlung der Kernpartie.

114. *P. L. & M. Co., Los Angeles,* übertragen von *H. J. Morgan,* E. P. 317361 [1929].
Eine Masse von Wolframpulver mit Ruß wird mit einem Bindemittel angerührt und diese Masse auf andere Gegenstände aufgeschmolzen. Es können auch Nickel, Uran, Molybdän, Mangan, Vanadin, Titan, Chrom und Tantal mitverwendet werden.

115. *Fr. Krupp A.-G., Essen,* F. P. 706043 [1930].
Auf Werkzeugkörper werden unter Verwendung von Flußmitteln, wie Calciumfluorid, Carbide, wie Wolframcarbid, aufgeschmolzen. Es können auch gegebenenfalls andere Carbide benutzt werden. Bei diesem Verfahren legiert sich das Carbid mit dem Werkzeugkörper. Das Carbid wird vorher gesintert, wieder gepulvert und zweckmäßig nitriert.

116. *W. J. Riskin*, Russ. P. 21443 [1930].
Wolframcarbid allein oder in Mischungen mit anderen Metallen oder Metallcarbiden wird mit kohlenstoffreichen Stoffen, wie Zucker, Melasse, Teer usw. geglüht und nach dem Erkalten gepulvert. Das Pulver wird dann auf Schneidwerkzeuge aufgetragen und zum Schmelzen erhitzt.

117. *W. D. Romanow, W. J. Riskin*, Russ. P. 22895 [1930].
Die gepulverten harten Legierungen werden unter Zusatz von zementierenden Metallen mittels eines Rohres in die Flamme eines Knallgasgebläses eingeführt. Das erhitzte Pulver wird gleichzeitig mit Hilfe von Druckluft in eine Form oder auf die Gegenstände geschleudert.

118. *Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin*, Holl. P. 26590 [1929].
Herstellung gesinterter Hartmetalle. Die pulverförmigen Ausgangsstoffe werden vor dem Sintern unter Zusatz einer solchen organischen Verbindung gepreßt, die sich bei der Sintertemperatur verflüchtigt, ohne mit den Legierungskomponenten chemisch zu reagieren. Als Zusätze kommen die Kondensationsprodukte mehrbasischer organischer Säuren und höherer Alkohole, wie z. B. Phthalsäureanhydrid oder Glycerin in Frage.

119. *Patent Treuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen mbH., Berlin*, D.R.P. 555228 [1928].
Verfahren zur Herstellung von Formkörpern für Werkzeuge aus schwerbearbeitbaren Verbindungen schwer schmelzbarer Metalle oder Gemischen solcher Verbindungen mit leicht schmelzbaren Metallen durch Pressen und Sintern eines mit einem erstarrungsfähigen Bindemittel vermischten, pulverförmigen Ausgangsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßkörper nicht plastisch verformt, sondern nach Erstarren des zugegebenen Bindemittels durch mechanische Bearbeitung in die Endgestalt übergeführt und dann hochgesintert wird. — Es ist auf diese Weise möglich, dem Preßkörper Formen, z. B. scharfe Schneidkanten zu geben, die durch plastische Verformung nicht erreichbar sind (Erfinder *Karl Schröter* und *Hans Wolff*).

120. *W. R. Chapin*, A.P. 1860275 [1929].
Anlöten von Wolframcarbid auf Stahlschäfte. Auf den Schaft wird zunächst das Lötmetall, z. B. Cu, aufgestreut und das Wolframcarbidstück ausgepreßt. Hierauf bedeckt man das Wolframcarbidstück und die Lötstelle mit gepulverter Borsäure oder einem Borat und erhitzt das Werkstück langsam auf den Schmelzpunkt des Lötmetalles, preßt das WC-Stück fest auf und läßt den Schaft langsam erkalten.

121. *Richard R. Walter, Starnberg,* A.P. 1856607 [1932].
Herstellung von Sinterlegierungen. Das leicht angefeuchtete Metallpulver wird mit einem Pflanzenöl, das ungesättigte Fettsäuren enthält, gemischt und zu Formlingen gepreßt, die durch Lagern an der Luft, gegebenenfalls unter Erwärmung, gehärtet und dann gesintert werden. Ein Vorsintern der Formlinge zur Erzielung der notwendigen Festigkeit wird vermieden.

122. *Friedr. Krupp A.-G.,* D.R.P. 561457 [1932].
Kontaktkörper aus Hartmetall bzw. Wolframcarbid, der eine gekrümmte Bohrung zur Drahtführung besitzt und der dadurch hergestellt werden kann, daß ein gekrümmter Kupferdraht vorher eingepreßt wird, der beim Sintern herausschmilzt.

4. Legierungspatente ohne Angabe des Herstellungsverfahrens.

Im folgenden sind die Hartmetallegierungen eingeordnet, bei denen in der Patentschrift das Herstellungsverfahren nicht besonders beschrieben ist. Für das Herstellungsverfahren sind also alle Möglichkeiten offen gelassen, die dem zur Zeit der Patentanmeldung üblichen Stand der Technik entsprechen.

123. *Fr. Krupp A.-G.,* Schwed. P. 70514 [1929], Schw. P. 139552 [1929].
Hartmetallpulver wird mit Lösung von Paraphin, Schellack, Backelit und dergl. in Benzol, Alkohol, Äther und dergl. zu einer beim Trocknen erstarrenden Masse verrührt. Die Paste wird in Formen gepreßt, nach dem Erstarren bearbeitet und nach der Formgebung hochgesintert.

124. *P. R. Mallory & Co., Indianapolis,* übertragen von *G. N. Sieger* und *J. A. Weiger,* A.P. 1848437 [1925].
Die Legierungen bestehen aus 72% eines Metalles der 6. Gruppe des periodischen Systems, wie Chrom, Molybdän, Wolfram und etwa 27.5% eines niedrig schmelzenden Metalles, wie Aluminium, Zinn, Antimon, Zink, Nickel, Magnesium, Blei, Kupfer oder Mangan und einem oder mehreren härtenden Stoffen, wie Kohlenstoff oder Phosphor. Die Legierungen sollen vorzugsweise als Elektroden für elektrisches Schweißen dienen.

125. *P. R. Mallory & Co., Indianapolis,* übertragen von *G. N. Sieger* und *J. A. Weiger,* A.P. 1848458 [1925].
Gepulverte hochschmelzende Metalle, wie Wolfram, Tantal, Molybdän werden zu Stücken von geeigneten Formen gepreßt und die Poren dieser Stücke mit einer geringen Menge, z. B. 27—50% auf 50—72% des hochschmelzenden Metalles, eines Edelmetalles, wie Silber, Gold oder eines Metalles der Platin-

gruppe gefüllt. Wenn erforderlich, werden außerdem bis 3% eines oder mehrerer Stoffe eingeführt, welche, wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Argon oder dergl., die Eigenschaften des Metalles verändern, z. B. ihre Härte steigern oder verringern. Die Legierungen sind zur Verwendung als elektrische Kontakte gedacht.

126. *Fr. Krupp A.-G.*, E. P. 278955 [1927], Österr. P. 111835 [1927].
Legierungen aus graphitfreiem Wolframcarbid und einem oder mehreren Metallen, wie Kobalt, Eisen, Nickel.

127. *A. Kropf*, E. P. 254528 [1927].
Die Legierungen bestehen aus wenigstens 20% Molybdän, 5 bis 8% Wolfram, 0.5—4% Kohlenstoff und gegebenenfalls 0.5—20% Kobalt, Uran, Zirkon, Vanadin, Titan, Silicium; Molybdän kann ganz, Wolfram teilweise durch Tantal vertreten sein.

128. *A. Kropf*, E. P. 270640 [1927], Schw. P. 127586 [1927].
1—40% Chrom, 1—40% Tantal, 10—60% Wolfram, 5—30% Molybdän, 0.5—4% Kohlenstoff. Molybdän kann ganz durch Tantal ersetzt sein. Außerdem können die Legierungen enthalten Nickel, Kobalt, Mangan, Vanadin, Titan, Zirkon, Uran, Silicium.

129. *A. Kropf, Wetzlar*, F. P. 627522 [1927], Schw. P. 127586 [1928].
Wie E. P. 254528 und 270640, s. Nr. 127 und 128. Die Kohlung kann direkt oder durch Wolframcarbid vor sich gehen.

130. *Hirsch Kupfer & Messingwerke*, übertragen von *Karl Prinz zu Löwenstein* und *W. Müller*, A. P. 1847617 [1928], D. P. 565886 [1932].
Legierungen, bestehend aus 10—33% Eisen, 1—4% Kohlenstoff, 64—46% Wolfram, 16—11.5% Chrom und 8—5.5% Kobalt. Bis zu 25% des Wolframs können durch Molybdän, das Kobalt durch Nickel ersetzt sein. 1—4% Silicium, Bor, Zirkon, Titan, Vanadin, Stickstoff, Beryllium, Cer oder dergl. können zugesetzt werden. Das Mengenverhältnis von Wolfram, Chrom, Kobalt bzw. Wolfram + Molybdän, Chrom, Kobalt soll 8 : 2 : 1 betragen.

131. *General Electric Co.*, übertragen von *L. Wyman*, A. P. 1822720 [1929].
Hartmetallegierung, bestehend aus Wolframcarbid mit Kobalt bis zu 25% und Thor bis zu 3%.

132. *W. L. A. Hasselbach*, F. P. 701944 [1930].
Wolfram- und Molybdäncarbide werden mit elektrolytisch abgeschiedenem Nickel, Kobalt, Chrom, legiert zwecks Vermeidung der Brüchigkeit.

133. *W. Müller*, E. P. 370566 [1931].
Durch Schmelzen oder Sintern hergestellte Hartmetallegierung. Sie besteht aus 38—98% W, 0—57% Fe, 2—9.5% Be, 0—3% C.

Bei einem W-Gehalt von unter 82% soll der Be-Gehalt über 5% betragen. Bei mehr als 2% C sollen mindestens 5% Fe vorhanden sein. W kann ganz oder teilweise durch Mo oder Cr einzeln oder gemeinsam ersetzt sein. Fe kann ganz oder teilweise durch Co, Ni, Ti, Mn, ersetzt sein. C kann durch B, Si, Al, Mg, Zr, Ce ersetzt sein.

134. *A. Kropf*, D.R.P. 564202 [1932].
Durch Schmelzung erzeugte eisenfreie Molybdän, Wolfram und Kohlenstoff enthaltende Metallegierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben einem unteren Molybdängehalt von 10%, 5—76% Wolfram, Tantal in einer Menge von 10—50% und 0.5—4% Kohlenstoff enthält, wobei mit Steigerung des Wolframgehaltes auch der Kohlenstoffgehalt ansteigt.

X. Die Hartmetalle als Hochleistungswerkzeuge in der Zerspanungstechnik.

1. Allgemeine Gesichtspunkte für die Anwendung.

Innerhalb weniger Jahre sind die neuen Hochleistungshartmetalle, wie bereits im Kapitel VIII erwähnt, für die spanabhebende Bearbeitung von Werkstoffen allgemein bekannt geworden. Wenn im folgenden fast ausschließlich die Bedeutung und Anwendung des Werkzeugmetalles Widia behandelt wird, so geschieht dies deswegen, weil von diesem Hartmetall fast allein die Anwendungen, Leistungen usw. beschrieben sind und weil dieses Schneidwerkzeug bis noch vor kurzer Zeit das einzige Hartmetall gewesen ist, das in der Zerspanungstechnik Anwendung fand. Erst in den letzten Jahren beginnen sich auch andere Hartmetalle, wie das Ramet und Titanit, in der Zerspanungstechnik in größerem Umfange einzuführen. Die mit Widia gemachten Erfahrungen lassen sich zum großen Teil auch auf die anderen Hartmetalle übertragen.

Die Anwendung der Hartmetalle breitet sich jetzt auch in solchen Betrieben mehr und mehr aus, die sich zunächst gegenüber diesem neuen Schneidmaterial abwartend verhalten haben[1]). Erfahrungsgemäß müssen stets erste gewisse Schwierigkeiten, die für den mit den Hartmetallen noch nicht völlig Vertrauten bestehen, überwunden werden. Ist dies aber geschehen, so zeigt sich sehr bald, daß das neue Werkzeugmaterial nicht nur außerordentlich wirtschaftlich, sondern

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

auch zuverlässig arbeitet. Die Wirtschaftlichkeit äußert sich vor allem in der hohen Lebensdauer dieser Werkzeuge, ihrer infolge der großen Verschleißfestigkeit verhältnismäßig geringen Wartung, die ein weniger häufiges Nachschleifen bedingt, und schließlich in einer Erhöhung der Zerspanungsbedingungen und damit in einer Herabsetzung der Fertigungs- und Gestehungskosten. Zuverlässig sind die Hochleistungshartmetalle deswegen im Gebrauch, weil sie auch über längere Zeiten keine Verminderung der Schneidleistung zeigen. So sind eine große Anzahl von Betrieben durch ihre mit den Hartmetallen erreichten Erfolge in die Lage versetzt worden, die Herstellungskosten und damit auch die Verkaufspreise ihrer Erzeugnisse wesentlich zu senken. Sie wurden dadurch erheblich wettbewerbsfähiger und konnten zudem die Lieferfristen verkürzen. Ferner bringt die geringe Abnutzung der mit Hartmetallen bestückten Schneiden und die damit Hand in Hand gehende Maßhaltigkeit der Werkstoffe es mit sich, daß bei Schlichtarbeiten der Verschleiß der sehr kostspieligen Rachenlehren, Kaliber- und Meßwerkzeuge weit geringer wird. Aus diesem Grunde ist auch der Mann an der Maschine in die Lage versetzt, seine Aufmerksamkeit weit mehr als bisher dem eigentlichen Werkstück zuzuwenden und somit den Ausschuß herabzusetzen.

Es ist sehr häufig die Behauptung ausgesprochen worden, daß die Anwendung der besonders bei weicheren Werkstoffen mit Hartmetallen erreichbaren hohen Schnittgeschwindigkeiten die Anschaffung von neuen Werkzeugmaschinen bedinge. Diese Befürchtung ist jedoch zum mindesten in gewissem Umfange als unbegründet anzusehen [1] [2]. Es genügt, worauf verschiedentlich hingewiesen worden ist [3], in den meisten Fällen, die schon vorhandenen Maschinen mit stärkerem Antrieb zu versehen. Es empfiehlt sich dabei, um die auftretenden störenden Erschütterungen zu vermeiden, einen direkten Antrieb oder die Anbringung eines Motorenstufenantriebs zu verwenden. Die durch die Anwendung der Hartmetalle gemachten Ersparnisse ermöglichen es aber dem Betriebsleiter sehr bald, der Frage der Anschaffung neuer Maschinen mit gutem Grunde näher zu treten [4].

Allerdings ist gerade im Interesse der Werkzeugmaschinenfabrikanten darauf hinzuweisen, daß in manchem Fall die vorhandene Werkzeugmaschine eine völlige Ausnutzung der Hartmetalle nicht

---

[1]) H. Hanecke, Maschinenbau **10**, 379 [1931].

[2]) E. Preger, Ztschr. Vereins Deutsch. Ing. **75**, 893 [1931].

[3]) Loewe Notizen **17**, 35 [1932].

[4]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

zuläßt. Immerhin kann aber festgestellt werden, daß der durch die Erfindung der Hartmetalle bedingte ruckartige Fortschritt in der Güte der Schneidwerkzeuge in der letzten Zeit durch die Weiterentwicklung der Werkzeugmaschinen mehr und mehr ausgeglichen wird.

Die Leistungen der Hartmetalle, im besonderen des Widia, sind auf fast sämtlichen Gebieten der Zerspanungstechnik außerordentlich groß und betragen fast stets ein Vielfaches der früher benutzten Werkzeuge. In erster Linie ist es natürlich das große Feld der Metallbearbeitung, in dem das Hartmetall eine weitgehende Verwendung findet. Nicht nur, daß hier metallische Werkstoffe bearbeitet werden können, die bisher dem besten Schnellstahlwerkzeug widerstanden, wie Manganstahl, Guß mit sandiger Oberfläche usw.[1][2][3]), sondern es wurde auch die Wirtschaftlichkeit der Bearbeitung bei Werkstoffen, die an sich ohne weiteres mit Schnellstahlwerkzeug bearbeitbar sind, erheblich gesteigert. Auch das große Gebiet der Stahlbearbeitung, in dem das Hartmetall Widia bis vor kurzem noch mit einer großen Konkurrenz der Schnellstähle zu kämpfen hatte, ist neuerdings durch die Erfindung der Widia X-Qualität sowie des Ramets und Titanits mehr und mehr den Hartmetallen erschlossen worden. (Vgl. Fig. 61 und 62.)

So sehen wir, daß heute bei der Bearbeitung sämtlicher metallischer Werkstoffe von den härtesten Gußeisen über die Stähle der verschiedensten Festigkeit und Legierungszusammensetzung bis zu den weichesten Werkstoffen, wie den Leichtmetallen[4]), das Hartmetall in großem Umfange Anwendung findet.

Es darf dabei festgestellt werden, daß sämtliche Bearbeitungsverfahren an sich mit Hartmetallen durchführbar sind. Sei es, daß eine Drehbearbeitung, Fräsen, Bohren, ja sogar auch Hobeln in Betracht kommt. Auch bei der Bearbeitung nicht metallischer Werkstoffe, wie den Isolierstoffen der verschiedensten Art, ja sogar neuerdings von Glas[5]) und Porzellan[6][7]), deren Bearbeitung bis vor kurzem nur mit dem Diamanten möglich war, wird Hartmetall mit großem

[1]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1928 über das Widia.

[2]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929]; Werkzeugmaschinen **33**, 177 [1929].

[3]) C. W. Drescher, Maschinenbau **7**, 49 [1928]; Siemensjahrbuch 433 [1927].

[4]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].

[5]) A. Fehse, B. Kindt, Glastechn. Ber. **10**, 193 [1932]. — B. Kindt, Vortrag Glastechnischer Tag, 12. Februar 1931.

[6]) C. Agte, Vortrag E. T. V., Berlin, 22. März 1932; Ref. Helios, **38** 208 [1932]. — C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718 u. 747 [1932].

[7]) C. Agte, Vortrag Naturforschertagung 1932, Ref. Chem Ztg. **79**, 785 [1932].

Erfolg verwendet. Wie wir sehen werden, sind gerade an diesen Stoffen die Leistungen der Hartmetalle aus besonderen Gründen sehr groß. Daneben findet das Hartmetall in all den Betrieben, wo es auf eine große Verschleißfestigkeit des Werkzeuges ankommt, auch dann Anwendung, wenn eine eigentliche Zerspanungsarbeit nicht geleistet wird, so z. B. im Drahtziehereigewerbe[1]) und im Meßwerkzeugbau[2]). Schließlich ist auch das große Gebiet der bergbaulichen Arbeiten durch die Einführung der Hartmetalle wesentlich wirtschaftlicher gestaltet worden. Im einzelnen wird später auf die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Hartmetalle in den einzelnen Industrien näher eingegangen werden.

In Tabelle 40 wird zunächst eine allgemeine Übersicht über die Leistungen der verschiedenen Widiasorten bei der Zerspanung der einzelnen Werkstoffe im Vergleich zu den besten Schnellstahlwerkzeugen gegeben. Die in dieser Zusammenstellung angeführten Leistungsergebnisse sind zum Teil den Prospekten der Herstellerin des Widia[3])[4]) entnommen worden, zum Teil entstammen sie den zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet.

Die im vorstehenden angeführten Leistungen sind an sich nur Durchschnittsergebnisse und keine Spitzenleistungen, sie sind aber nur zu erreichen, wenn eine zweckmäßige Verwendung der Hartmetalle stattfindet. Hierzu gehört zunächst die Anwendung der jeweils geeigneten Zerspanungsbedingungen, über die in späteren Abschnitten das Nähere gesagt werden wird. Ferner ist die Auswahl und die Gestaltung der Werkzeuge selbst ein nicht unwesentlicher Faktor, der bei der Anwendung der Hartmetalle berücksichtigt werden muß. Schließlich kann auch eine nicht unerhebliche Schädigung und damit Leistungsverminderung der Hartmetalle durch unsachgemäßes Löten und Schleifen erfolgen. Mit dieser Frage der Vorbereitung der Hartmetallwerkzeuge wollen wir uns im nächsten Abschnitt befassen.

2. Vorbereiten der Hartmetalle zum Schneidwerkzeug.

a) Löten von Hartmetallen.

Entsprechend der verhältnismäßig komplizierten Herstellungsweise des Widias und des Preises der zur Verwendung kommenden Ausgangsmaterialien sind die Kosten für dieses Hartmetall höher

[1]) C. Agte, Werkzeugmaschine **36**, 281 [1932].
[2]) Loewe Notizen **17**, 46 [1932].
[3]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1928 über das Widia.
[4]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1931 über das Widia X.

als die anderer Schneidmaterialien. Dies bedingt, daß man aus Ersparnisgründen nicht das ganze Werkzeug, sondern nur den Teil, der im eigentlichen Sinne dem Bearbeitungszweck dient,

Tabelle 40.

Werkstoffe	Widia-sorte	Mehrleistungen in % gegenüber besten Schnellstählen
Gußeisen.		
Gußeisen 400 Brinell	H	+200
Gußeisen 200 Brinell	N	+500
Gußeisen 160 Brinell	N	+600
Stahlguß ($F = 100\ kg/mm^2$)	X	+500
Hartguß, 65—90 Shore	H	+600
Silicium-Eisenguß (16% Si)	H	+200
Stähle.		
$F = 140\ kg/mm^2$	X	+300
$F = 125\ kg/mm^2$	X	+375
$F = 115\ kg/mm^2$	X	+420
$F = 105\ kg/mm^2$	X	+450
$F = 95\ kg/mm^2$	X	+475
$F = 85\ kg/mm^2$	X	+490
$F = 75\ kg/mm^2$	X	+500
$F = 65\ kg/mm^2$	X	+525
$F = 55\ kg/mm^2$	X	+550
$F = 45\ kg/mm^2$	X	+575
$F = 35\ kg/mm^2$	X	+600
Legierte Stähle.		
Hartstahl (12% Mangan)	X	+300
Chrom-Nickel ($F = 140$)	X	+300
Chrom-Nickel ($F = 110$)	X	+350
Chrom-Nickel ($F = 90$)	X	+410
Nichtrostende Stähle	X	+500
V_2A	X	+500
Leichtmetalle.		
Messing	N	+800
Rotguß	N	+400
Kupfer	N	+500
Aluminium	N	+600
Silumin	N	+500
Alusil	N	+400

Tabelle 40 (Fortsetzung).

Werkstoffe	Widia-sorte	Mehrleistungen in % gegenüber besten Schnellstählen
Isolierstoffe.		
Papier- und Preßspan	H	+300
Schiefer	H	+400
Gummifreie Isolierpreßmassen	N	+800
Hartgummi, Stabilit	N	+500
Elfenbein	N	+300
Granit	H	+200
Marmor	H	+500
Porzellan	H	+200
Glas	H	+200 bis 500

aus dem Hartmetall verfertigt. Außerdem ist, infolge der Schwierigkeiten, die sich bei der Formgebung und dem Sintern größerer Stücke ergeben, die Ausführung von größeren Werkzeugen, die ganz aus Hartmetall bestehen, nahezu unmöglich. Man befestigt daher grundsätzlich die Metallformstücke auf die Werkzeugschäfte. Das Verfahren der Befestigung kommt bereits bei den Schnellstählen und Stelliten seit langem zur Anwendung[1]). Allerdings lassen sich die bei diesen Werkzeugmaterialien verwendeten Verfahren nicht vollkommen auf das Hartmetall übertragen. Infolge der Eigenart des Hartmetalles scheiden manche der sonst gebräuchlichen Methoden aus, während bei einigen anderen besondere Bedingungen berücksichtigt werden müssen.

Die zum Anbringen der Hartmetallformstücke auf die Werkzeugschäfte benutzten Methoden sind sehr verschiedenartig. Bei einer großen Anzahl von Werkzeugen, wie den Kreissägen, Fräsern und dergl., aber auch mitunter bei Drehstählen, werden die Hartmetallschneiden häufig eingeklemmt oder anderweitig so eingesetzt, daß eine direkte innige Verbindung des Hartmetalls mit dem billigen Stahl nicht stattfindet. Hierzu ist eine ganze Reihe von Befestigungsverfahren entwickelt worden. Zum Teil finden wir derartige Maßnahmen schon bei den Diamantwerkzeugen[2]), bei denen das eigentliche Werkzeug nicht chemisch mit dem Schaftmaterial verbunden

[1]) C. W. Drescher, Maschinenbau **7**, 49 [1928].
[2]) B. Felzer, Werkzeugmaschine **36**, 159 [1932].

werden kann, und bei denen eine besondere Vorsicht deswegen notwendig ist, weil der Diamant sehr spröde und empfindlich gegen Stoß ist. Es muß also hier jegliche die Festigkeit des Diamanten beeinträchtigende Einspannung tunlichst vermieden werden. Bei dem wesentlich festeren und zäheren Widia ist dies wesentlich einfacher, da die große Vorsicht, wie beim Diamanten, nicht notwendig ist. Beim Einklemmen der Hartmetallformkörper, die in den verschiedensten Profilen geliefert werden (Fig. 63) und die bereits mit den für den jeweiligen Zweck erforderlichen Schnittwickeln versehen sind, werden

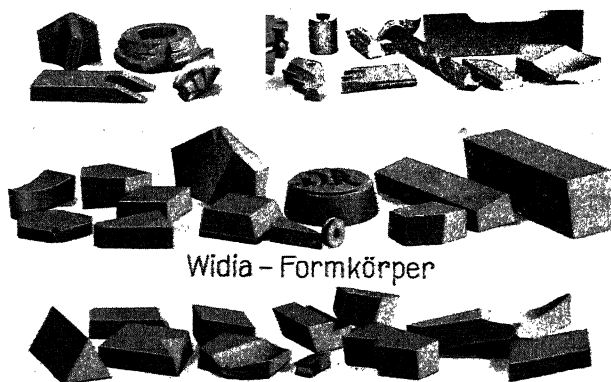



Fig. 63. Formkörper aus Widia.

diese in einem Halter eingespannt[1][2]). Fig. 64 zeigt diese Befestigungsweise für einen Drehmeißel, der besonders zur Leichtmetallbearbeitung benutzt wird. Dabei ergeben sich verschiedene Vorteile, die vor allem darin liegen, daß ein Verschmieren der Schleifscheiben vermieden wird, da das Schleifen der Hartmetallschneiden für sich allein erfolgt. Außerdem wird das Löten erspart und die Lagerhaltung wesentlich vereinfacht. Allerdings kommt die Befestigungsweise durch Einklemmen für große Spanleistungen wegen des dabei auftretenden hohen Schnittdruckes nicht in Frage[3]).

[1]) F. W. Curtis, Amer. Machinist **72**, 608 [1930].
[2]) H. O. Scholl, Maschinenbau **9**, 245 [1930].
[3]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].

Das gebräuchlichste Verfahren zum Anbringen der Hartmetallplättchen ist das Löten. Dabei sind infolge der Eigenart bestimmte

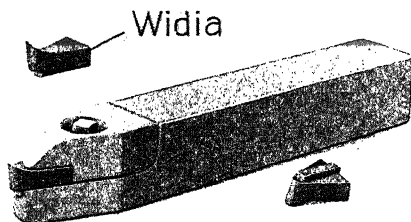



Fig. 64. Drehstahl mit eingespannten Widiaplättchen.

wesentliche Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Werden diese Erfahrungen nicht beachtet, so kann eine starke Verminderung der Leistungsfähigkeit der Hartmetallwerkzeuge herbeigeführt werden.

Das Aufbringen der Hartmetallschneidplättchen auf die Werkzeugschäfte ist sehr leicht durchführbar. Die Wahl eines geeigneten Schaftmaterials ist wichtig[1]); dieses muß möglichst einen dem Hartmetall angenäherten thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben. Als Schaftmaterial wird bei Widia im allgemeinen Kohlenstoffstahl von 0.7—1% C verwendet; für gewisse Schäfte, z. B. Bohrer, ist an sich Schnellstahl zweckmäßiger. Als Lötmittel kommen die üblichen Metalle oder Legierungen in Betracht. Handelsübliche Marken sind Porobronze mit Poro-Flußmittel, Me Bro, Silberlote, Kupfer, Konstantan u. a.[2]) Für hohe Spanleistungen ist Kupfer oder Konstantan zu empfehlen. Bei der Leichtmetallbearbeitung und bei der Zerspanung weicherer Isolierstoffe sind dagegen hochschmelzende Lote wegen des Fehlens hoher Spandrucke nicht erforderlich. Bei ihnen kann die Lötung mit Silber[3]) oder ähnlichen Loten mit niedrigem Schmelzpunkt vorgenommen werden. Das Lot soll an sich einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt haben, dabei gleichzeitig eine

[1]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929]; Werkzeugmaschine **33**, 177 [1929].

[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

[3]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931]

große mechanische Festigkeit, eine gute Wärmeleitfähigkeit und ein kurzes Erweichungsintervall besitzen. Die für die einzelnen Lote in Frage kommenden Schmelztemperaturen sollen nicht wesentlich überschritten werden. Die Ofentemperatur ist also beim Lötvorgang zweckmäßig durch Thermoelemente oder Pyrometer zu kontrollieren. Als Lötofen kann man elektrische Öfen oder mit Holzkohle gefüllte und mit Gasgebläse geheizte Schamottmuffeln verwenden. Zur Feuerung der Muffel, die nur vorderseitig geöffnet ist, dient ein Luft-Gasgemisch (Selasgas). Bei der Lötarbeit ist darauf zu achten, daß die Stichflamme nicht auf das Schneidplättchen trifft, sondern von unten gegen den Schaft gerichtet ist. Unbedingt notwendig ist es, mit Gasüberschuß zu arbeiten (neutrale oder reduzierende Atmosphäre). Hierauf ist später noch einzugehen. Werden elektrische Öfen verwendet, so besteht deren Rohrmaterial meist aus Alit oder Alundum. Derartige Öfen sind in der Regel bis Temperaturen von 1100° C verwendbar und besitzen eine Heizentwicklung aus einer der bekannten Chrom-Nickel-Legierungen, wie Cekas oder dergl., die in Bandform um das Rohr herumgewickelt worden sind. Diese Cekas-Bandwicklung hat den Vorteil, daß sich eine Spülung mit Schutzgas erübrigt. Für höhere Temperaturen bis etwa 1400° C verwendet man als Heizwicklung an Stelle des früher üblichen, jedoch wesentlich teueren Platindrahtes Molybdän. Dieses Metall muß aber infolge der leichten Oxydierbarkeit mit einem Schutzgas gegen Sauerstoffangriff geschützt werden. Das Heizrohr muß für Schäfte mittlerer Abmessungen eine lichte Weite von ca. 50 mm und unter Berücksichtigung des Abklingens der Temperatur nach den Enden eine Länge von etwa 300 mm haben.

In derartigen Öfen kann das Löten in einer Wasserstoffatmosphäre oder auch in Leuchtgas erfolgen. Schließlich kann auch das Löten in einfacher Weise dadurch vorgenommen werden, daß Schaft und Hartmetall mittels eines Gebläses an Luft erhitzt werden. Jedoch ist nachgewiesen worden[1]), daß ein derartiges Verfahren und ganz besonders ein Auflöten direkt an Luft zu sehr erheblichen Schädigungen der Widiaplättchen führen kann. Es tritt eine deutliche Oxydation der Widiaformstücke in der Außenzone ein, die eine erhebliche Verminderung der Schneidhaltigkeit des Hartmetalles zur Folge hat. Dies darf deswegen nicht Wunder nehmen, weil bei der Herstellung für peinlichste Fernhaltung von Sauerstoff Sorge getragen werden muß. Die Schädigung der Widiaplättchen durch ungeeignetes Löten

[1]) C. Agte, K. Schröter, Werkstattstechnik **25**, 373 [1931].

läßt sich zwar wesentlich dadurch beseitigen, daß die beschädigte Oberfläche, denn nur diese wird angegriffen, abgeschliffen wird. Aber abgesehen von der wesentlich größeren Schleifbarkeit werden die Abmessungen der Hartmetallplättchen durch das Schleifen so stark verändert, daß eine Profilhaltung oft unmöglich wird. Bei kleineren Hartmetallprofilen, wie Bohrerplättchen, Schneidzähnen und dergl., kann daher ein ungeeignetes Löten die Verwendung der Plättchen unmöglich machen.

In Tabelle 41 sind die bei den verschiedenen Lötverfahren ermittelten Schneidhaltigkeiten, als deren Maß die Fasenstumpfung (s. Abschnitt 4 b dieses Kapitels) benutzt wurde, von Widiaplättchen angegeben[1]). Die Lötung wurde bei möglichst verschiedenen Temperaturen, die durch Verwendung von Silberlot AgL 45, Porobronze und Konstantan bedingt waren, vorgenommen.

Tabelle 41.

Lote	Löttemp. C°	Wasserstoff	Leuchtgas	Lötverfahren Holzkohle	Muffelofen	Gebläse	Luft
Silberlot	800	0.157	0.145	0.154	0.171	0.206	0.178
Porobronze ...	1000	0.159	0.168	0.165	0.201	0.273	0.181
Konstantan ...	1300	0.162	0.172	0.178	0.201	0.232	0.216
Mittel	—	0.159	0.162	0.166	0.186	0.237	0.192

Fasenstumpfung in mm

Aus den Zahlenwerten ist zu ersehen, daß die Schneidhaltigkeit der Widiaplättchen durch Auflöten in oxydierender Atmosphäre merklich vermindert wird. Beim Auflöten in einer reduzierenden Atmosphäre tritt keinerlei Schädigung ein; die an sich sehr hohen Zerspanungsleistungen des Widias lassen sich also bei Anwendung geeigneter Lötverfahren merklich steigern.

Abgesehen von der Vorsicht, die beim Auflöten infolge der notwendigen reduzierenden oder wenigstens neutralen Gasatmosphäre geübt werden muß, sind noch weitere wichtige Vorschriften zu beachten.

Das Auflöten muß sehr gründlich und exakt erfolgen, um ein Lösen, Absplittern, Reißen oder ein Auftreten von Spanungsrissen zu vermeiden. Die Auflagerfläche für die Widiaplättchen auf dem Werkzeugschaft wird durch Fräsen, Schleifen oder Feilen so ausgearbeitet,

[1]) C. Agte, K. Schröter, Werkstattstechnik, **25**, 373, [1931].

daß eine lückenlose Auflage der Schneide auf der Unterlage gewährleistet ist. Als Werkzeugschaft findet meist zäher, aber unlegierter Werkzeugstahl Verwendung, da sich bei Benutzung von Schnellstahlschäften Schwierigkeiten ergeben haben sollen.

Das Löten geht im einzelnen folgendermaßen vor sich[1]): Der Werkzeugschaft wird zunächst in dem Lötfeuer auf etwa 800° C vorgewärmt, nachdem das Plättchen den Sitzflächen genau angepaßt worden ist, und die zu lötenden Flächen mit Tetrachlorkohlenstoff oder einer ähnlichen organischen Flüssigkeit von Fett gereinigt worden sind. Danach wird mit einer möglichst nicht zundernden langen Stange, deren eines Ende löffelartig ausgeschmiedet ist, etwas Flußmittel, beispielsweise Borasik, Borax oder dergl., auf die Auflagefläche des Meißels gebracht.

Die Auflagefläche wird nun nochmals außerhalb des Feuers mit einer Drahtbürste oder einem Schaber vom Zunder befreit. Das Hartmetallplättchen wird aufgelegt, auf dieses das Lot gegeben und dann der Schaft zur Vornahme der eigentlichen Lötung in den Ofen gebracht. Nach Erreichung der zum Schmelzen des jeweiligen Lötmittels notwendigen Temperatur wird nochmals etwas Flußmittel nachgegeben. Nach Abfließen der Lötmasse, wobei diese ohne besonderes Zutun unter das Plättchen fließt, wird das Formstückchen außerhalb des Ofens schnell mittels eines kleinen Handstempels von Hand auf die Schaftauflage gedrückt, bis das Lot erstarrt ist. Hierauf wird das Werkzeug zum weiteren langsamen Abkühlen, um es dabei vor einem Angriff durch den Luftsauerstoff zu schützen, in pulverisierte Elektroden-, Holzkohle oder Kohlegries (weniger gut ist vorgewärmter Sand) gelegt.

Treten nach dem Löten typische Spannungsrisse auf, so sind diese meist hervorgerufen durch einen verschiedenartigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Hartmetall und Schaftmaterial. In solchen Fällen kann man sich dadurch helfen, daß man das Lötverfahren unter Zwischenschaltung einer Eisen-Nickel-Folie zum Ausgleich der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten vornimmt (vgl. Kapitel IX).

Beim Auflöten größerer Formstücke aus Hartmetall werden die Schneiden vor dem Löten mit einem Bindedraht oder Stift aus Eisen am Schaft befestigt[2]), um mit Sicherheit ein Verrutschen derselben

[1]) A. Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929]; Werkzeugmaschine **33**, 177 [1929].

[2]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].

zu verhindern (vgl. Fig. 65). Es ist jedoch auch möglich, Plättchen ohne Bindedraht aufzubringen. Das hierzu benutzte Verfahren[1] besteht darin, daß das Plättchen, der Werkzeugschaft und das Lot mittels Federdruckes leicht aneinander gepreßt werden, wobei dann eine Erhitzung durch den elektrischen Strom stattfindet. Bei dieser Widerstandslötung erfolgt zunächst ein langsames Anwärmen durch stufenweises Einschalten des Transformators. Dann wird das Flußmittel und das Lot auf die Lötstelle gegeben. Der Strom wird durch Hochregulieren des Transformators so weit gesteigert, bis das Lot zu fließen beginnt Gleichzeitig wird ein Strom aus Leuchtgas oder Stickstoff, der der Fernhaltung der Luft oder der Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre dient, gegen die Lötstellen geblasen. Während der elektrische Strom sofort nach Fließen des Lotes abgeschaltet werden kann, darf die Gasspülung erst nach vollständiger Erkaltung der Lötstelle abgestellt werden, sofern nicht das Werkzeug vorher aus der Apparatur genommen wird, um es in Kohlegries zur Abkühlung zu bringen.

Fig. 65. Befestigung von Widiaformstücken mittels Stiften in einem Fräser.

Die Beschreibung der Lötverfahren ist absichtlich etwas eingehend behandelt worden, weil gerade, wie die Erfahrung gezeigt hat, durch ungeeignetes Löten und auch Schleifen häufig Schädigungen der Hartmetallplättchen eingetreten sind. Diese Schädigungen, deren Ursachen in der Regel beim Verbraucher liegen, werden dann häufig von diesem auf das Material selbst geschoben, während nur eine Nichtbeachtung von Vorschriften vorliegt, die bei Kenntnis der Eigenschaften der Hartmetalle selbstverständlich erscheinen.

b) Das Schleifen von Hartmetallen.

Ebenso wichtig wie das Löten des Hartmetalles ist auch das Schleifen. Hängt doch der Erfolg beim Arbeiten mit Widiawerkzeugen zum nicht geringen Teil von der Schärfe der Schneiden ab. Es sei vorweggenommen, daß bei richtiger Einhaltung der Vorschriften

[1]) A. Fehse, Ztschr. Vereins Deutsch. Ing. **75**, 708 [1931].

Hartmetalle trotz ihrer großen Härte in der annähernd gleichen Zeit geschliffen werden können, wie Natur- oder andere Stähle[1][2].

Um dieses zu erreichen, muß man versuchen, die Schleifarbeit auf ein Minimum zu verringern. Es sind also die Formen und Winkel der Hartmetallplättchen vor dem Schleifen bereits weitgehend festzulegen. Dies kann durch eine entsprechende Formgebung von vornherein oder durch ein zweckmäßiges Aufbringen der Plättchen beim Löten geschehen. Sehr wesentlich trägt ferner zur Verringerung der Schleifarbeit die Wahl richtiger Schleifscheiben bei. Derartige Hartmetall-Spezialschleifscheiben werden heute von fast allen größeren Schleifscheibenfabriken eigens für das Schleifen dieser Schneidmaterialien hergestellt und in den Handel gebracht. Das Material der Schleifscheiben ist meist Carborundum, d. h. Siliciumcarbid. Korundschleifscheiben eignen sich dagegen nicht. Die harten Carborundumkörner sind in guten Schleifscheiben meist weich gebunden[3]). Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, daß das stumpfgewordene Korn infolge der lockeren Bindung frei wird und das neue, unbenutzte Korn zur Wirkung kommen kann.

Zunächst ist das Schaftmaterial, Eisen oder Stahl, mit einer normalen Schleifscheibe abzutragen, da die weich gebundenen Spezialhartmetallscheiben sonst zu leicht verschmiert werden. Danach erfolgt das eigentliche Schleifen des Hartmetalls. Dieses muß mit möglichst geringem Schleifdruck erfolgen[4]), um die weichgebundenen Scheiben zu schonen. Durch übermäßigen Schleifdruck würden sie unrund werden. Das Schleifen hat also mit größter Vorsicht und Sorgfalt zu geschehen[5]). Man überläßt es deshalb am besten den erfahrensten und geschicktesten Leuten. Das Schleifen der Hartmetallschneiden, und zwar das Vor- und Nachschleifen, geschieht, was besonders wichtig ist, unter starker Wasserzufuhr. Würde man diese Vorsicht außer acht lassen, so können durch plötzliche und ungleichmäßige Erwärmung feine Haarrisse im Hartmetall entstehen, die eine große Verminderung ihrer Leistungsfähigkeit, ja sogar ein Abplatzen, Abblättern oder dergl. des Hartmetalls herbeiführen. Besonders ist diese Sorgfalt bei Verwendung der Widia X-Qualität angebracht. Dieses Material ist nämlich, gegenüber der Widia N-Qualität, gegen schroffen Temperaturwechsel empfindlicher.

[1]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1928 über das Widia.
[2]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929].
[3]) B. Leder, Kruppsche Monatshefte **12**, 39 [1931].
[4]) R. D. Prosser, Iron Age **128**, 1357, 1478, 1516 [1931].
[5]) S. L. Hoyt, Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**, 77, 245 [1930].

Die Schleifscheiben müssen nach erfolgtem Einbau, wenn möglich, abgedreht werden. Die Schleifwelle muß ruhig und die ganze Schleifscheibe schlagfrei laufen[1]). Anderenfalls werden die Scheiben unsauber und zackig. Ein rationelles Schleifen setzt die Verwendung nicht zu kleiner Schleifscheiben voraus. Die Schleifmaschinen werden zweckmäßig mit einer Staubabsaugevorrichtung und mit einer stabilen Vorlage sowie einer kräftigen Haube als Schutz gegen Unfälle versehen. Die Umlaufgeschwindigkeiten der Scheiben sind in der Regel aus den den Scheiben beigegebenen Begleitzetteln zu ersehen. Die Schleifgeschwindigkeit darf nicht zu gering gewählt werden. Meist kommen Schleifgeschwindigkeiten bei Hartmetallen von etwa 20 m in der Sekunde zur Anwendung. Infolge dieser großen Geschwindigkeit lassen sich übrigens Hohlkehlen oder dergl., wie sie z. B. bei der Klopstockschneide angebracht werden, nur sehr schwer erzeugen, da der Durchmesser der Hohlkehle nur klein ist und daher sehr große Umdrehungen der dann kleinen Schleifscheiben notwendig wären[2]).

Man benutzt meist zwei verschiedene Schleifscheiben; eine grobkörnigere für den Vorschliff (die Scheibe darf jedoch nicht zu grob sein, da sonst zackige Schneiden entstehen, die den Nachschliff erschweren) und eine feinkörnigere Scheibe für den Fertig- und Nachschliff. Jedoch dürfen die Nachschliffscheiben wiederum nicht zu feinkörnig sein, da sonst die Schleifarbeit zu sehr verlängert werden würde. Um ein Ausbröckeln der Schneiden zu vermeiden, sollen die Schleifscheiben stets auf die Hartmetallplättchen auflaufen. Das Plättchen wird also beim Schleifen gegen den Schaft gedrückt[3]).

Nach dem Fertigschliff muß die Widiaschneide tadellos sauber und schartenfrei sein, was man am sichersten durch Anwendung einer mehr oder weniger starken Vergrößerung feststellen kann[4]). Die Schleifarbeit geschieht am besten maschinell[2]), aber nicht vollautomatisch. Die Vorlage mit dem eingespannten Schaft wird also mechanisch an die Scheibe herangebracht, und die Vorlage wird von Hand angekurbelt. Wenn von Hand geschliffen wird, darf eine Vorlage nicht verwendet werden, sondern man schleift in diesem Fall freihändig. Zum Anschleifen der Bearbeitungswinkel bedient man sich zweckmäßig der Winkelschablonen.

Vorteilhaft ist es weiterhin, in gewissen Fällen die geschliffenen Schneiden mit einem Spezialcarborundumstab, welcher in Fein- und

---

[1]) —, Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**, 808 [1930].

[2]) C. Agte, A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 219 [1931].

[3]) A. H. Prey, Iron Age **123**, 599 [1929].

[4]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929].

Grobkorn unterteilt ist, abzuziehen, um so die Schneiden mit einer schmalen Fase zu versehen[1]). Bei der Zerspanung von Leichtmetallen und gewisser leichterer Isolierstoffe werden verhältnismäßig steile Winkel verwendet. Beim Schleifen dieser Winkel ist eine besondere Vorsicht am Platze, weil die Steilheit der Winkel leicht zum Einhaken in die lockere Schleifscheibe führen kann und dies zu Unfällen Veranlassung gibt.

Für besondere Zerspanungsarbeiten, z. B. Ausführung von Hochglanzschnitten bei Leichtmetallen oder hartgummiartigen Isolierstoffen, wird die mit dem Carborundumstab abgezogene Widiaschneide mit Diamantbort nachgeläppt[2]). Das Diamantbort wird dabei auf einer mit hoher Umdrehungsgeschwindigkeit laufenden Kupfer- oder Spezialgußscheibe aufgebracht[3]). Ein Läppen der Schneiden ist auch dann ratsam, wenn Teile überdreht werden müssen, die gleichzeitig aus Metallen, wie Kontaktstücke, Röhren, Gewinde und dergl. und zusammengepreßten Isolierstoffen, wie gummifreie Isolierpreßmassen (z. B. Tenacite), bestehen[4]). Bei derartigen Werkstücken sind gleichmäßig glatte Oberflächen überhaupt nur mit geläppten Schneiden herzustellen. Das Läppen bedeutet bei dem heutigen Stande der Schleiftechnik keine wesentliche Verteuerung, zumal auch die Lebensdauer geläppter Schneiden, zum mindesten für Arbeitsvorgänge, die den geschilderten ähnlich sind, eine merklich größere ist.

Auch die Wichtigkeit des Schleifens wird, ebenso wie die des Lötens, häufig von der Verbraucherseite verkannt, weil die besonderen Eigenschaften der Hartmetalle nicht berücksichtigt werden. Sehr häufig sind daher Klagen über Hartmetalle auf die nicht richtige oder unvollkommene Einhaltung der Schleifvorschriften zurückzuführen. Besonders dann, wenn erstmalig in einem Betriebe Hartmetallwerkzeuge zur Anwendung kommen, sollte man eine besonders große Sorgfalt beim Schleifen, zur Vermeidung von Mißerfolgen, walten lassen.

Nach dem Schleifen sind die Widiawerkzeuge gebrauchsfertig und können dann ihrem jeweiligen Verwendungszweck zugeführt werden.

3. Allgemeine Arbeitsbedingungen.

Bei der Anwendung der Hartmetalle in der Metallbearbeitungstechnik dient dieses Schneidmaterial in erster Linie der Behebung

[1]) C. Agte, A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 219 [1931].
[2]) B. Leder, Kruppsche Monatshefte **12**, 39 [1931].
[3]) K. Schröter, Ztschr. Metallkunde **20**, 31 [1928].
[4]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].

von Bearbeitungsschwierigkeiten [1]). In zweiter Linie wird das Hartmetall zur Erzielung einer höheren Schnittgeschwindigkeit verwendet. Aber dies ist nicht immer oder nur selten bis zur vollen Ausnutzung der Leistungen des Werkzeuges möglich. Die Begrenzung der Höchstnutzung ergibt sich vor allem daraus, daß die gegenwärtigen Werkzeugmaschinen meist nicht völlig ausreichen. Besonders von amerikanischer Seite [2]) ist diese Sachlage eingehend erörtert, und es ist eindringlichst darauf hingewiesen worden, in welcher Weise die Anwendung von Hartmetallen eine konstruktive Verbesserung der Werkzeugmaschinen erforderlich macht. Der wesentliche Gesichtspunkt dieser Erörterung ist der, daß die Erzielung möglichst hoher Schnittgeschwindigkeiten ermöglicht werden muß, während es nicht empfehlenswert ist, stärkere Schnitte, also einen größeren Spanquerschnitt zu verwenden [2]). Vor allem darf der Vorschub nicht zu groß gewählt werden. Weiterhin verdient ein möglichst schwingungsfreier Lauf der Werkzeugmaschine Beachtung, da die Hartmetalle etwas weniger zäh als die sonst gebräuchlichen Schnellstähle sind. Auch ein Zittern des Arbeitsstückes muß vermieden werden, da sonst die Schneidkanten des Hartmetalles gefährdet sind und unter Umständen ausbrechen können [2]) [3]).

Grundsätzlich müssen an die für Hartmetall geeigneten Werkzeugmaschinen nachstehende Forderungen gestellt werden.

Die das Werkzeug oder Werkstück tragende Hauptspindel muß hohe Drehzahlen haben [4]). Die Maschine muß mit feinen und eng abgestuften Vorschüben ausgerüstet sein. Die Aufnahme für die Hartmetallwerkzeuge soll stabil ausgebildet sein. Die ganze Maschine muß eine genügende Starrheit des Maschinenkörpers besitzen, um die infolge der hohen Drehzahlen auftretenden und für das Hartmetall schädlichen Schwingungen aufnehmen zu können. Die Maschine muß eine große Durchzugskraft haben.

Sehr häufig läßt sich durch Umänderungen älterer Maschinen eine Anpassung an die Arbeitsleistung mit Hartmetall erreichen [5]). Dabei müssen in erster Linie die Drehzahlen erhöht und die Antriebe verstärkt werden.

[1]) Werkzeugmaschine **12**, 253 [1930].
[2]) R. D. Prosser, Machinery **35**, 692 [1929].
[3]) de Bru, Machinery N. Y. **35**, 771 [1930].
[4]) Loewe Notizen **17**, 35 [1932].
[5]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].

Beim Arbeiten mit Hartmetallen müssen weiterhin eine ganze Reihe von Vorsichtsmaßregeln[1]) beachtet werden, die die Arbeitsbedingungen und das Werkzeug selbst betreffen. Vor allem ist darauf zu achten, daß das Werkzeug niemals unter Schnitt stehen bleiben darf[2]). Außerdem sind die Schäfte ausreichend stark zu wählen, da Vibrationen zur Zerstörung der Schneiden führen. Da ferner bei der Anwendung der Hartmetalle die Schnittgeschwindigkeit im allgemeinen recht groß ist, dürfen die Hartmetallkörper nicht zu schwach sein, damit sie dem erheblichen Schnittdruck standhalten und nicht abbrechen. Auch die Winkelanordnung, sowie die Einstellung der Werkzeuge zum Werkstück müssen dem jeweilig zu bearbeitenden Material angepaßt sein. In manchen Fällen hat sich sogar die Notwendigkeit herausgestellt, Werkzeuge für die Anwendung der Hartmetalle umzukonstruieren oder ganz neue Werkzeuge auszubilden. Über diese beiden letzten Gesichtspunkte wird später im Abschnitt 7 einiges zu sagen sein.

4. Bearbeitung metallischer Werkstoffe.

Der Schwerpunkt der Verwendung von Hartmetallen liegt zweifellos bei der metallbearbeitenden Industrie, die ja den weitaus größten Anteil der gebräuchlichen Werkstoffe verformt. Wenn im folgenden eine Übersicht über die Erfahrungen und Anwendungen von Hartmetallwerkzeugen, im besonderen des Widias, an metallischen Werkstoffen gegeben wird, so kann dies natürlich nur eine sehr gedrängte sein. Es werden daher nur die deutschen Arbeiten eine eingehendere Erwähnung finden können, während die amerikanische Literatur nur insofern eine Behandlung erfahren wird, als sie besonders wichtige Fortschritte betrifft.

Die ersten Veröffentlichungen über die Leistungen der Hartmetalle im Vergleich zu denen der Schnellstähle stammen von C. W. Drescher[3]). Ferner sind erste Versuche auch von der A. E. G. durchgeführt worden[4]). Drescher hat sich besonders um die praktische Erprobung der Hartmetalle und um ihre Einführung verdient gemacht. Von Drescher ist auch bereits gezeigt worden, welche Werkstoffe für die Bearbeitung mit Hartmetallen besonders geeignet sind.

„Das treffendste Bild", so schildert Drescher, „erhält man, wenn man die enorme Leistung der Hartmetalle bei der drehenden und

---

[1]) Werkstattstechnik **25**, 560 [1931].

[2]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1928 über das Widia.

[3]) C. W. Drescher, Maschinenbau **7**, 49 [1928].

[4]) W. H. A. (A. E. G.), Betriebsrundschreiben über Anwendung von Widia Nr. 3 [1927].

bohrenden Bearbeitung von Hartguß (Thermisilid), Gußhartstahl, Stellit, das bislang härteste zur spanabhebenden Formgebung benutzte Werkzeug, von Glas, Marmor, schwedischem Granit usw. selbst gesehen hat. Diese bisher unbearbeiteten Materialien lassen sich ohne Schwierigkeiten mit Hartmetall zerspanen."

a) Bearbeitung von Gußeisen und ähnlichen Werkstoffen.

Die ersten Angaben über die Leistungen des Widia am Grauguß stammen, wie bereits gesagt, von Drescher[1]). Drescher gibt an, daß bei der Bearbeitung von Gußeisen der Brinellhärte 140—160 Schnellstahl eine Schnittgeschwindigkeit von 30 m pro Minute gegen 70—80 m/min bei Verwendung von Widia zuläßt. Die Schneidleistung bis zur Abstumpfung betrug bei Verwendung von Werkzeugen aus Kohlenstoffstahl 0.65 kg in 1.7 Minuten, bei Schnellstahl 6.1 kg in 3.2 Minuten und bei Widia 58 kg in 16.5 Minuten.

Bei noch härterem Grauguß, Brinellhärte 180—230, waren mit Schnellstahl bei einstündiger Standzeit Schnittgeschwindigkeiten von 14—18 m pro Minute zu erreichen, während mit Widia die Schnittgeschwindigkeit auf 45—50 m pro Minute gesteigert werden konnte. Die Versuche von Drescher sind dabei in einer Zeit ausgeführt worden, als das Hartmetall noch in seiner ersten Entwicklung stand. Seitdem sind ständige Verbesserungen erfolgt und dementsprechend weitere Leistungssteigerungen erzielt worden. Die Versuche von Drescher sind aber hier angeführt worden, da sie die ersten einwandfreien Zahlenangaben darstellen, die den durch die Entwicklung der Hartmetalle erreichten Fortschritt verdeutlichen.

In Fig. 66 ist ein vergleichendes Leistungsdiagramm für Widia und Schnellstahl, das an dem Werkstoff Gußeisen (250 Brinell) aufgenommen wurde, angegeben[2]). Der bearbeitete Werkstoff enthielt zwei tiefe Nuten. Es tritt also hier eine stoßweise Beanspruchung auf. Dieser stoßweisen Beanspruchung, die früher besondere Schwierigkeiten bereitete, ist das Widia infolge seiner Zähigkeit vollkommen gewachsen, so daß auch sandige Stücke, sowie solche mit Härteeinschlüssen mit Drehmeißeln, Messerköpfen, Fräsern usw., die mit Widia bestückt sind, bearbeitbar sind. Eine stoßweise Beanspruchung tritt ferner auf beim Schruppen von Gußkrusten und sandigen Lunkerstählen. Auch hier hat sich das Widia hervorragend bewährt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet des Widias in dieser Werkstoffgruppe ist die Bearbeitung von sehr hartem Sondergußeisen oder

[1]) C. W. Drescher, Maschinenbau 7, 49 [1928].
[2]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929].

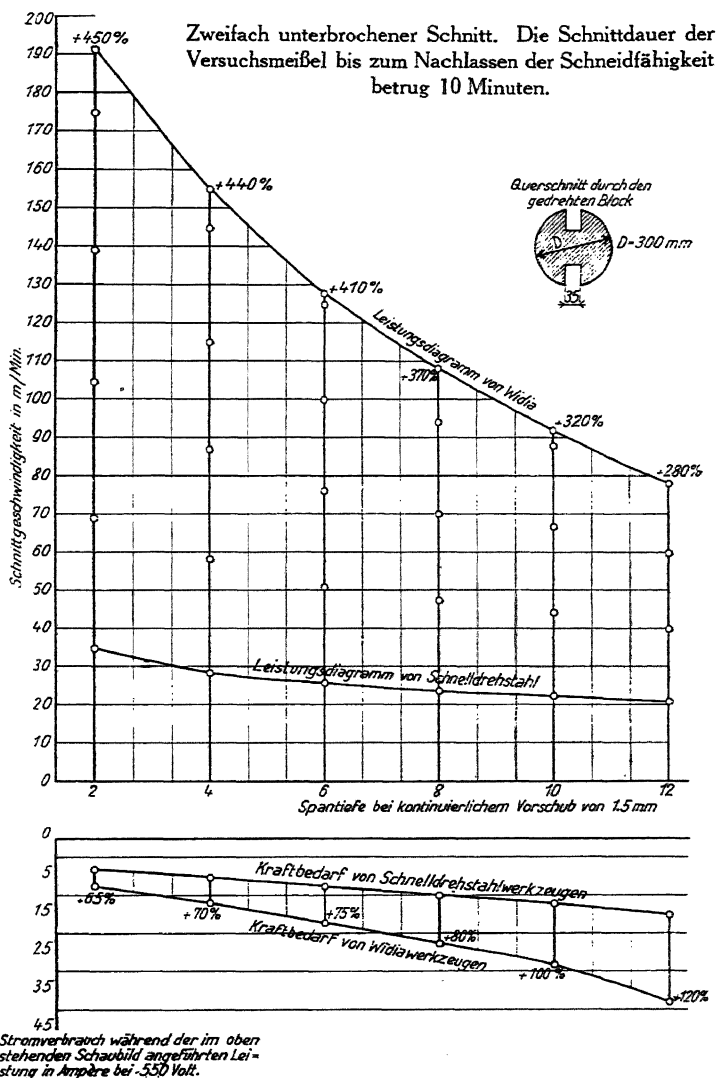



Fig. 66. Leistungsdiagramm von Widia im Vergleich zu Schnellstahl an Gußeisen bei zweifach unterbrochenem Schnitt.

Stahlguß, die bisher nur unter großen Schwierigkeiten durchführbar war. Der Begriff Grauguß und Gußeisen umfaßt eine in der Härte und Festigkeit stark unterschiedliche Werkstoffgruppe, so daß es natürlich schwierig ist, die Arbeitsbedingungen grundsätzlich anzugeben. Sie werden also in weiten Grenzen schwanken. Nach amerikanischen Angaben[1][2]) liegt die Höchstgrenze der Schnittgeschwindigkeit, die mit Schnellstahl bei der Bearbeitung gewöhnlichen Gußeisens erreicht werden kann, bei höchstens 18 m pro Minute. Im Gegensatz dazu arbeitet Widia im Dauerbetrieb mit einer Schnittgeschwindigkeit von 35—75 m pro Minute; beim Schlichten kommen sogar wesentlich höhere Schnittgeschwindigkeiten zur Anwendung.

Sämtliche Bearbeitungsverfahren, wie Drehen, Fräsen, Hobeln, Bohren sind am Grauguß und ähnlichen Werkstoffen mit Hartmetall durchzuführen. Auch Kreissägen aus Hartmetall können bei der Bearbeitung von Gußeisen Anwendung finden. So läßt sich mittels Hartmetallkreissägen Gußeisen von 190 Brinell mit einer Schnittgeschwindigkeit von 90—100 m/min bearbeiten, was eine Mehrleistung von mindestens 300% gegenüber der früheren Arbeitsweise ausmacht[3]). In Tabelle 42 sind eine große Reihe von Anwendungsbeispielen zusammengestellt worden, wobei neben den Leistungen von Schnellstahl und Widia die einzelnen Arbeitsbedingungen angeführt worden sind[3])[4]). Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die bei der Zerspanung von Grauguß mit Widia verwendeten Schnittgeschwindigkeiten durchschnittlich das drei- bis vierfache gegenüber denen von Schnellstahl betragen, wobei noch darauf hinzuweisen ist, daß in vielen Fällen die Standzeit der Hartmetallwerkzeuge trotz dieser erhöhten Schnittgeschwindigkeiten eine größere ist. Es bedeutet s den Vornhub, a die Spantiefe und V die Schnittgeschwindigkeit.

Richtlinien für die durchschnittlich als günstig erkannten Arbeitsbedingungen bei der Zerspanung der einzelnen Werkstoffe mit den verschiedenen Widiasorten sind in einer Tabelle des Anhangs zusammengefaßt.

Wichtig für die Leistung des Hartmetalls am Gußeisen ist, wie auch bei der Zerspanung anderer Werkstoffe, die Wahl der geeigneten Bearbeitungswinkel. Diese Winkel weichen stark von denen ab, die bei der Bearbeitung mit Schnellstählen in Frage kommen, eine Tatsache, die sehr häufig zu Schwierigkeiten im Betriebe Veranlassung

---

[1]) R. D. Prosser, Machinery N. Y. **35**, 692 [1929].

[2]) Carboloy Co. Carboloyzeitschrift 1929—1931.

[3]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

[4]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929].

Tabelle 42.

Arbeit	s (mm/Umdr.)	a (mm)	V (m/min.) Schnell-stahl	V (m/min.) Widia
Schlichten von öldichten Teilflächen	0.20	0.5—1	14	38
Plandrehen von Exzentern	0.39	4—5	12—14	30
Drehen von Gußeisennocken	0.39	3—4	12—14	40
Plandrehen von gußeisernen	0.2	4	18	60
Flanschen	0.3—0.5	7	12—14	37—45
Drehen von Gußeisenteilen, Br.[1] 190—200 (8mal unterbrochener Schnitt)	0.4	2.5—3	—	50
Messerkopfarbeiten an sandigem Stahlguß (bearbeitete Fläche 4×100 mm²)	Widia 30 mm/min. Schnellst. 20 mm/min.	2	14	80
Drehen von 9fach genuteten Gußeisenteilen	0.5 mm/U.	10	—	50
Bearbeitung von Gehäusen aus mittelhartem Gußeisen mit Gußkruste	0.5	6	—	36—40
Drehen von Gußeisen, Br. 200	1.4	1.5—2	—	80
Bearbeitung einer gußeisernen Kollektornabe	Widia 0.3 Schnellst. 0.4	4	15	83
Planfräsen von Gußeisen	Widia 65 Schnellst. 45	4	18	80
Fräsen von Grauguß, Br. 193 mit Messerkopf	115 m/min.	5	—	75
Schruppen und Schlichten des Zentrierrandes und einer unterbrochenen Planfläche von Lagerdeckeln aus Grauguß	0.2	4	18	100
Parallel laufende Messerköpfe am Grauguß	210 mm/min.	1	—	65
	760 mm/min.	5	—	27.5
	300 mm/min.	4	—	50
	181 mm/min.	7	—	75
Fräsen eines gußeisernen Düsendeckels mit eingesetzten Stahlschaufeln	265	7	—	27.5
Fräsarbeiten auf der Wagerechtfräsmaschine an Grauguß (Scheibenfräser), Br. 180—190	100	2	—	56
	150	3	—	52

[1]) Br. = Brinellhärte

Tabelle 42 (Fortsetzung).

Arbeit	s (mm/Umdr.)	a (mm)	V (m/min.) Schnellstahl	Widia
Fräsarbeiten auf der Senkrechtfräsmaschine (Stirnfräser) ...	240	2	—	50
Spiralbohrerarbeiten an Grauguß, Br. 180	s von Hand 20 mm ∅ 0.4 mm/U 10 mm ∅ 0.2 mm/U	—	—	75—125
Bohrerarbeiten am Grauguß, Br. —400	s von Hand 20 mm ∅ 0.3 mm/U 10 mm ∅ 0.1 mm/U	—	—	60—80
Kokillenhartguß (Weißguß) ...	20 mm ∅ 0.08 mm/U 10 mm ∅ 0.04 mm/U	—	—	7

gibt, da der Mann an der Maschine sich zuerst auf diese neuen Winkel umstellen muß. Der Bearbeitungswinkel ist im wesentlichen von der Festigkeit und Härte des zu bearbeitenden Werkstückes, der Art des Schnittes (unterbrochen oder nicht), dem Werkstückdurchmesser usw. abhängig. Im allgemeinen gilt, daß je härter der Werkstoff, desto stumpfer der Keilwinkel zu wählen ist. In Tabelle 43 ist der Schnittwinkel für die Drehbearbeitung der verschiedenen Gußeisensorten mit Hartmetallwerkzeugen angegeben. Die Winkelbezeichnungen sind der Fig. 67 zu entnehmen. Die Winkelangaben entstammen neben den Prospekten der Herstellerin, der Firma Friedrich Krupp A.-G.[1]), im wesentlichen Arbeiten von Fehse[2]) und Hoffmann[3]), von denen der erstere besonders eingehende Untersuchungen über die Anwendung des Hartmetalles Widia veröffentlicht hat.

Tabelle 43.

Werkstoff	Härte bzw. Festigkeit	Freiwinkel	Keilwinkel
Siliciumeisenguß (—16% Si) ...	—	4⁰	80—85⁰
Hartguß	Shore 75—90	3⁰	82—86⁰
Stahlguß	F = 50—100 kg/qmm	40⁰	68—78⁰
Grauguß	—200 Br.	4⁰	74—78⁰
Grauguß	—400 Br.	4⁰	76—80⁰

[1]) Fr Krupp A.-G., Prospekt 1928 über das Widia.
[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].
[3]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929].

Eine weitere Standzeiterhöhung bei der Bearbeitung von Grauguß, aber auch anderer Werkstoffe, läßt sich durch Änderung der Schneiden-

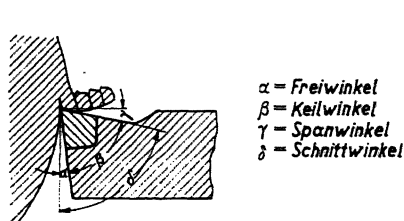



Fig. 67. Bezeichnung der Winkel an einem Drehmeißel.

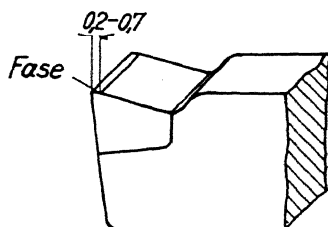



Fig. 68. Fase an einem Hartmetallplättchen.

form erreichen[1]). Es ließ sich durch Versuche nachweisen, daß durch Anschliff einer schmalen Fase, wie sie Fig. 68 zeigt, eine beträchtliche Erhöhung der Lebensdauer der Widiawerkzeuge erreicht werden kann. Die Fase, die dem Werkzeug an der Schneidkante angeschliffen wird, beträgt nur wenige Teile eines Millimeters, und zwar 0.2 bis höchstens 0.7 mm. Je weicher der zu bearbeitende Werkstoff ist, und je größer der Vorschub, desto breiter ist die Fase innerhalb der angegebenen Grenzen zu wählen. Die Fase selbst erhält zweckmäßig eine gewisse Neigung, die etwa die Hälfte des Spanwinkels beträgt. Durch diese Schneidenform wird erreicht, daß eine wesentlich günstigere Ableitung der Wärme von der Schneidkante, als es bei der bisherigen Form der Fall ist, eintritt. Die geringere Wärmeentwicklung ist dadurch bedingt, daß der Krümmungsradius des ablaufenden Spanes größer ist und daher seine Reibung auf der Meißelfläche geringer wird. Erfahrungsgemäß tritt daher die hinter der Schneidkante bei der Bearbeitung sich bildende Auskolkung weniger stark auf. Allerdings wird durch diese Schneidenform der Kraftbedarf etwas, schätzungsweise bis um 10%, erhöht, was aber kaum ins Gewicht fallen dürfte.

b) Bearbeitung von Stählen und ähnlichen Werkstoffen.

Mittels Hartmetall ist auch die wirtschaftliche Bearbeitung der verschiedenen Stahlsorten möglich, wie z. B. von SM-Stählen der verschiedenen Festigkeit, von Chrom-Nickelstählen jeglicher Härte, anderer legierter Stähle, wie antimagnetischer Chrom-Nickel-Stahl, von Edelstählen (V_2A), von Werkzeug- und Schnellstählen, auch

[1]) C. Agte, A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 219 [1931].

wenn sie besonders hart sind, wie Böhler-Superrapid oder Poldi-Stahl und 12% Manganstahl. Von diesen sind die zuletzt genannten Werkstoffe überhaupt erst durch die Anwendung von Hartmetallen der spanabhebenden Verformung erschlossen worden.

Während man früher zur Bearbeitung von Stählen die Widiasorte N benutzte, sind kürzlich Hartmetalle anderer Legierungszusammensetzung entwickelt worden, die speziell zur Stahlbearbeitung geeignet sind. Es sind dies die Hartmetallsorte Widia X[1][2]) und das Titanit[3]); auch das Hartmetall Ramet scheint gleichfalls nach amerikanischen Angaben besonders gute Leistungen bei der Bearbeitung von Stählen zu zeigen.

Das früher benutzte normale Widia konnte sich nur schwer an den weicheren Stählen gegenüber den besten Schnellstählen durchsetzen. Durch die Einführung der oben genannten Hartmetallsorten wurde aber die Leistung derselben so wesentlich gesteigert, daß die bisher auf dem Gebiet der Hartmetalle für Metallbearbeitung bestehende Lücke geschlossen wurde[1][4]).

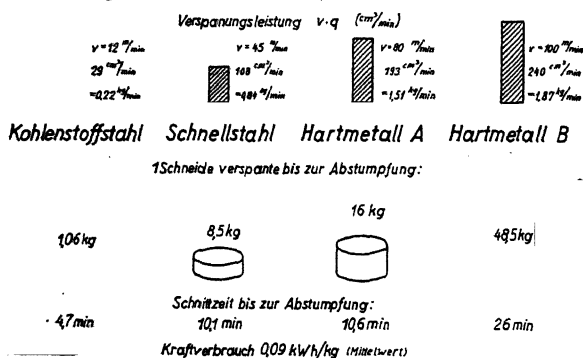



Fig. 69. Vergleichende Zerspanungsleistung an SM-Stahl (50—60 kg/qmm Festigkeit).

Vorschub s = 0.54 mm/Umdr.; Spantiefe a = 4.45 mm; Spanquerschnitt q = 2.4 mm² — konstant; Schnittgeschwindigkeit; gesteigert bis zur Höchstleistung.

Hartmetall A = Stellit, Hartmetall B = Widia.

Bevor jedoch auf die besonderen Leistungen des Widia X und des Titanits näher eingegangen wird, seien kurz die früher bei der

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **11**, 144 [1932].

[2]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1931 über das Widia X.

[3]) Deutsche Edelstahlwerke A.-G., Prospekt 1932 über das Titanit.

[4]) Loewe Notizen **17**, 33 [1932].

Zerspanung von Stählen gemachten Erfahrungen besprochen. Schon Drescher teilt mit, daß sich das Hartmetall Widia zur Bearbeitung von SM-Stählen eignet. In Fig. 69 ist ein Vergleich der Zerspanungsleistung einer Werkzeugschneide aus verschiedenen Schneidmaterialien bei der Bearbeitung eines SM-Stahles von 50—60 kg/mm² Festigkeit gegeben[1]). Weitere Leistungsergebnisse, die beim Drehen, Fräsen und Bohren von Stählen mittels Widia N erhalten worden sind, sind von Fehse[2])[3]) veröffentlicht. In Tabelle 44 sind eine Anzahl der Fehseschen Angaben zusammengestellt.

Tabelle 44.

Bearbeiteter Werkstoff	s (mm/U)	a (mm)	V (mm/min.)
Drehen von Stahl von F=70*)	0.5	3	70
Drehen von Maschinenstahlwalzen, F = 60—70	0.314	4	70
Fräsen von gehärtetem Cr-Ni-Stahl,	0.5	5	70
F = 140 (Scheibenfräser)	0.3	15	98
Drehen von 12% Mn-Stahl	0.27	2.5	10—12
Bohren von Cr-Ni-Stahl, F = 140	20 mm ∅ 0.08 mm/U	—	30
	10 mm ∅ 0.05 mm/U	—	—
Bohren von Werkzeugstahl, F = 180—200	20 mm ∅ 0.06 mm/U	—	10
	10 mm ∅ 0.03 mm/U	—	—
Bohren von Manganstahl (12%), F = 80	20 mm ∅ 0.06 mm/U	—	20
	10 mm ∅ 0.03 mm/U	—	20

*) F=Festigkeit in kg/qmm.

Weitere Angaben sind in der Tabelle des Anhangs gemacht, in der die durchschnittlichen Schnittgeschwindigkeiten usw. für die Bearbeitung der verschiedenen Werkstoffe zusammengestellt sind.

Sehr häufig werden die Hartmetalle zum Fräsen von Stählen verwendet. Bei dem Einsetzen der Messer sind die Stellungen und die Winkel, die den Werkzeugen anzuschleifen sind, von wesentlichem Einfluß für den Schneidvorgang. Hierüber macht gleichfalls Fehse[2]) die erforderlichen Angaben. Beim Bohren von Stählen mit Spiral- oder Spitzbohrern, die eingesetzte Widiaplättchen enthalten, ist stets ein Spitzenwinkel von 118—120° zu verwenden. Während Mangan-

[1]) C. W. Drescher, Maschinenbau **7**, 49 [1928].
[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].
[3]) A. Fehse, Werkstattstechnik **25**, 237 [1930].

hartstahl zweckmäßig trocken gebohrt wird, empfiehlt sich nach Stoewer[1]) bei der Bearbeitung von Werkzeug- oder Chrom-Nickel-Stahl die Verwendung von Bohrwasser.

Während sich Kreissägen mit eingesetzten Widiazähnen bei der Bearbeitung von Grauguß und ähnlichen Werkstoffen als günstig bewährt haben, ist die Benutzung derartiger Werkzeuge an Stählen nicht immer unbedingt zu empfehlen. Allerdings wird auch von amerikanischen Forschern von sehr günstigen Ergebnissen berichtet. So konnte[2]) ein Chrom-Nickel-Stahl von einer Festigkeit von 140 kg/mm² unter folgenden Bedingungen (Versuchsreihe 1), ein Chrom-Nickel-Stahl von F = 75 kg/mm² unter den Bedingungen der Versuchsreihe 2 mit Kreissägen bearbeitet werden (Tabelle 45).

Tabelle 45.

Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
V = 49 m/min, s = 10 mm/U, a = 10 mm oder	V = 278 m/min, s = 19 mm/U, a = 13 mm oder
V = 74 m/min, s = 10 mm/U, a = 10 mm oder	V = 218 m/min, s = 22 mm/U, a = 45 mm oder
V = 98 m/min, s = 15 mm/U, a = 41 mm oder	V = 163 m/min, s = 22 mm/U, a = 60 mm
V = 124 m/min, s = 19 mm/U, a = 45 mm	

An Stahl von einer Festigkeit von 90 kg/mm² ergab ein Schneidversuch mit Sägen mit eingesetzten Widiazähnen das nachfolgende Ergebnis (Tabelle 46):

Tabelle 46.

	Schnellstahl	Widia
Schnittgeschwindigkeit .	40 m/min	100 m/min
Vorschub	0.2 mm/U	0.2 mm/U
Stundenleistung	—	55—60 Stück
Geschnittene Stückzahl .	20	100
Endzustand	stumpf	noch scharf

Auch zum Durchsägen von Panzerplatten, die aus einem der härtesten, zähesten Stähle bestanden, hat sich nach Versuchen des

[1]) Stoewer, zitiert bei A. Fehse (l. c.).
[2]) R. D. Prosser, Machinery N. Y. **35**, 692 [1929].

amerikanischen Marineministeriums die Verwendung von Hartmetallkreissägen (Carboloy) im Vergleich zu solchen aus Schnellstahl recht gut bewährt[1]).

Nach Angaben der General Motors Corporation[2])[3]) lassen sich Kegelradschmierlinge aus 7.5% Nickelstahl mit Hartmetallwerkzeugen ohne Schwierigkeiten bearbeiten, während dies mit Schnellstahl nicht gelingt. Am Nickelstahl (3% Nickel, F = 60 kg/mm²) sind eingehende Versuche durchgeführt worden, die die Gesetzmäßigkeiten betrafen, die zwischen den Schnittbedingungen und Standzeiten von Hartmetallwerkzeugen bestehen. Die Versuche stammen im wesentlichen von amerikanischen Forschern, von denen in erster Linie Digges[4]) zu nennen ist. In Deutschland sind ähnliche Versuche von Schlesinger[5]) durchgeführt worden, der seine Versuche an einem SM-Stahl von 60—70 kg/mm² Festigkeit vornahm.

Beide Forscher fanden, daß der Logarithmus der Standzeit, in Anhängigkeit von dem Logarithmus der Schnittgeschwindigkeit aufgetragen, eine gerade Linie gibt. Auch die Abhängigkeit der Schnittgeschwindigkeit vom Spanquerschnitt läßt sich im logarithmischen System durch eine gerade Linie wiedergeben. Der Schnittdruck ist nach Schlesinger[5]) in verhältnismäßig weiten Grenzen von der Schnittgeschwindigkeit unabhängig.

Die von Digges[4]) gefundenen Beziehungen lassen sich durch die nachstehenden Gleichungen wiedergeben:

$$V \times F^m = C_1$$

V ist die Schnittgeschwindigkeit, F der Vorschub und m und C_1 sind Konstanten, die vom Werkstoff abhängig sind.

Der Zusammenhang zwischen den Schnittgeschwindigkeiten V und der Schnittiefe D läßt sich durch folgende Beziehung, in der P und C_2 Konstanten darstellen, wiedergeben:

$$V \times D^p = C_2$$

Es bestehen somit ähnliche Beziehungen an Hartmetall, wie sie durch die klassischen Arbeiten von Taylor und seinen Schülern vor längerer Zeit am Schnellstahl aufgestellt worden sind.

[1]) Allen Carpenter, zitiert bei A. Fehse (l. c.).

[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

[3]) Amer. Mach. **70**, 901 [1929]; Machinery N.-J. **35**, 783 [1930].

[4]) T. G. Digges, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 365 [1930].

[5]) Schlesinger, Werkstattstechnik **23**, 382 [1929].

Aus den Versuchen von Schlesinger[1]) und Digges[2]) darf der Schluß gezogen werden, daß für einen gegebenen Spanquerschnitt höhere Schnittgeschwindigkeiten erzielt werden bei tiefen Schnitten und feineren Vorschüben, als bei Anwendung flacher Schnitte und gröberer Vorschübe. Höhere Schnittgeschwindigkeiten bei kleineren Schnittiefen sind relativ günstiger als geringe Schnittgeschwindigkeiten bei tiefen Schnitten. Dies ist auch nach Schlesinger[1]) daraus zu folgern, weil die Kräfte, die während des Schneidvorganges auftreten, praktisch unabhängig von der Schnittgeschwindigkeit, aber stark abhängig von der Größe des Spanquerschnittes sind. Bei der nicht allzu großen Festigkeit des Hartmetalles ist es daher zweckmäßig, diese Kräfte so klein wie nur irgend möglich zu halten, also mit kleinen Spanquerschnitten, im besonderen feinen Vorschüben, bei möglichst hoher Schnittgeschwindigkeit zu arbeiten. Auch wegen der Härte, die die Hartmetallwerkzeuge bei Rotglut zeigen, ist die Verwendung hoher Schnittgeschwindigkeiten gegeben. Diese Ergebnisse stehen durchaus im Einklang mit den praktischen Erfahrungen.

Nach Untersuchungen von Kronenberg[4]) ist jedoch das Hartmetall nicht nur durch Erhöhung der Schnittgeschwindigkeit, sondern meist auch durch die mögliche Vergrößerung des Spanquerschnittes überlegen.

Durch neuere Forschungen[5]) wurde gefunden, daß auch die Kühlung bzw. Schmierung bei der Bearbeitung mit Hartmetallen, ähnlich wie es bei der Verwendung von Schnellstählen schon seit langem bekannt ist, einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Schneidhaltigkeit der Werkzeuge ausübt. Um die gleiche Temperatur an der Schneidkante, wie sie etwa mit dem Gottweinschen Verfahren der Messung der Thermokräfte zwischen Werkstoff und Werkstück feststellbar ist, zu erreichen, kann bei Verwendung geeigneter Schmier- und Kühlmittel je nach dem Werkstoff und den verwendeten Hartmetallsorten eine um 10—40% höhere Schnittgeschwindigkeit zur Anwendung kommen.

Bevor wir uns nun mit den Leistungen der speziell für die Stahlbearbeitung gedachten Hartmetalle beschäftigen, müssen noch einige

[1]) Schlesinger, Werkstattstechnik **23**, 382 [1929].
[2]) T. G. Digges, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 365 [1930].
[3]) Techn. News, Bull. Bur. Stand Nr. 159 [1930].
[4]) M. Kronenberg, Werkzeugmaschine **35**, 469 [1931].
[5]) W. Reichel, Anzeig. f. Berg-, Hütten- u. Maschinenwesen **11**, 473 [1932].

Ausführungen über die bei der Bearbeitung mit Hartmetallen an und hinter der Schneidkante auftretenden Erscheinungen gemacht werden.

Die Begrenzung der Lebensdauer von Hartmetallwerkzeugen wird im wesentlichen durch zwei Erscheinungen bedingt, die bei den verschiedenen Werkstoffen in mehr oder weniger starkem Maße in Erscheinung treten können. Bei Werkstoffen, die keinen zusammenhängenden Span bilden, wie etwa Grauguß, wirkt die an der Schneidkante entstehende Abnutzung, die auch als Fasenstumpfung [1]) bezeichnet wird, lebensdauerbegrenzend. Sie kommt dadurch zustande, daß schon bei geringer Abnutzung der Schneidkanten infolge der am Hartmetall angeschliffenen sehr kleinen Freiwinkel [2]) eine Abschlifffläche unterhalb der Schneidkante auftritt, deren Größe ein Maß für die Schneidhaltigkeit des Werkzeuges darstellen kann und die bei starkem Auftreten zu einem Drücken des Werkzeuges führt. Das Drücken findet somit dadurch statt, daß wesentlich größere Teile des Werkzeugs mit dem Werkstoff in Berührung kommen, und hat zur Folge, daß die Oberfläche des bearbeiteten Werkstückes uneben und rauh, also für viele Zwecke unbrauchbar wird. Selbstverständlich nehmen auch die Schnittkräfte bei Stärkerwerden der geschilderten Erscheinung stark zu.

Bildet der Werkstoff dagegen einen zusammenhängenden abrollenden Span, wie es bei den in diesem Abschnitt behandelten Werkstoffen der Fall ist, so wird die Standzeit vorwiegend durch eine andere Erscheinung bedingt. Zu dieser äußert sich Digges [3]) folgendermaßen: „Bei der Bearbeitung entsteht an der Oberfläche des Hartmetallwerkzeuges eine Rinne nahe der Schneidkante. Diese Rinne wird ständig weiter ausgehöhlt, bis sie schließlich so groß geworden ist, daß ein kleiner Teil der Arbeitsfläche des Werkzeuges ausblättert und abbricht."

Das Spanmaterial wird beim Schneidvorgang vor der Brustfläche des Werkzeuges gestaucht und schließlich abgetrennt, wobei der Trennungsspalt je nach den Eigenschaften des zu zerspanenden Materials voreilt. Der Span erzeugt, wenn er zusammenhängend ist, kurz hinter der Schneidkante des Werkzeugs eine Aushöhlung, die als Auskolkung bezeichnet wird [4]). Die Auskolkung kann infolge

[1]) C. Agte, K. Schröter, Werkstattstechnik **25**, 373 [1931].
[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].
[3]) T. G. Digges, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 365 [1930].
[4]) C. Agte, A. Fehse, Werkstattstechnik **35**, 219 [1931].

des Spandruckes so weit ausgeschliffen werden, daß eine starke, die Lebensdauer bestimmende Schwächung der Schneidkante stattfindet[1]).

Weitere Erscheinungen, die infolge Nachlassens der Schneidhaltigkeit eines Werkzeuges erkennbar sind, sind die Farbe und Form des ablaufenden Spanes. Die Farbe des Spanes ist ja im wesentlichen ein Ausdruck für die an der Schneidkante auftretende Temperatur. Bei längerer Schnittdauer steigt die Temperatur an, und demzufolge wechselt die Spanfarbe von hellem Weiß über Violett zum Blau und schließlich zum Grau[2]). Diese Farbennuancen deuten auf Differenzen in der Temperatur von mindestens 100—150° hin.

Die Form des Spanes, d. h. der Lockendurchmesser, wird im allgemeinen mit der Abnahme der Schneidfähigkeit kleiner, was im wesentlichen auf die Wirkung der entstehenden Auskolkung und ihrer Führung für den Span zurückzuführen ist. Allerdings ist der Spandurchmesser kein allgemein gültiges Maß für die Güte des Werkstückes.

Die Erscheinung des Spanablaufes und die Wirkung desselben auf das Werkzeug sind hier deswegen etwas eingehender besprochen worden, weil die Wirkung des Widia X und die Leistung dieser Hartmetallsorte am Stahl gegenüber dem normalen Widia durch Änderung dieser Erscheinungen klar zu erkennen ist. Der ablaufende Span zeigt bei der Bearbeitung von Stählen mit Widia X, und wohl auch mit Titanit, eine auffallend niedrige Anlauftemperatur. Der Schaft bleibt wesentlich kälter, wenn Widia X-Plättchen verwendet werden, infolge deren geringeren Wärmeleitfähigkeit, und außerdem zeigt das Widia X eine wesentlich höhere Standzeit deswegen, weil die Auskolkung ausbleibt oder zum mindesten stark unterdrückt wird. Das Widia X soll eine geringere Empfindlichkeit gegen Stöße zeigen[3]) und daher die Verwendung steilerer Winkel, die für die Zerspanung zäherer Materialien erforderlich sind, zulassen[4]).

Eine weitere auffallende Erscheinung bei der Bearbeitung von Stählen mit Widia X ist die, daß die Oberfläche des Werkstückes glatter wird, im besonderen bei sehr hohen Schnittgeschwindigkeiten. In Fig. 70 ist ein mit verschiedenen Schnittgeschwindigkeiten bearbeitetes Werkstück aus SM-Stahl von 50 kg/mm² gezeigt[4]). Es ist zu

---

[1]) Werkstattstechnik **6**, 124 [1932].

[2]) C. Agte, Vortrag Naturforschertagung Mainz 28. 9. 1932. Ref. Chem. Ztg. **79**, 785 [1932].

[3]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt 1931 über das Widia X.

[4]) A. Fehse, Maschinenbau **11**, 144 [1932].

erkennen, daß bei 300—400 m/min Schnittgeschwindigkeit die Oberfläche so glänzend und poliert ist, daß sie sich von solchen, die geschliffen sind, kaum in ihrer Güte unterscheidet.

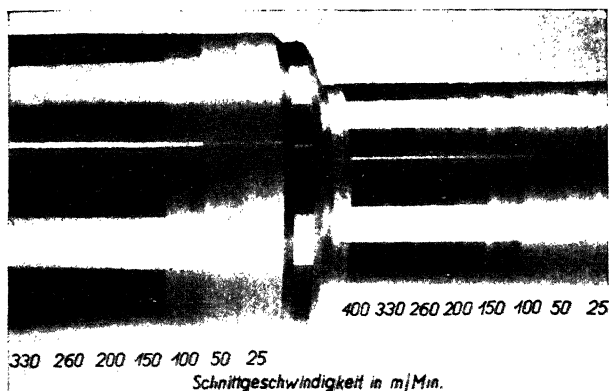



Fig. 70. Einfluß der Schnittgeschwindigkeit auf die Oberflächengüte beim Bearbeiten von Stahl mit Widia X.

Widia X eignet sich für alle Werkstoffe, die unter den Begriff Stähle zusammengefaßt werden können. In Tabelle 47 [1]) sind neben den Schneidwinkeln die Schnittgeschwindigkeiten, Vorschübe und Spantiefen aufgeführt, die zweckmäßig bei der Bearbeitung von SM- und Chrom-Nickel-Stählen der verschiedenen Festigkeit benutzt werden sollten.

Über die Leistung des Titanits sind bereits im Kapitel VIII die nötigen Angaben gemacht worden. Da das Material erst im Laufe dieses Jahres den Verbraucherkreisen zugeführt worden ist, sind naturgemäß die Angaben weniger detailliert als beim Widia X.

c) Bearbeitung von Leichtmetallen und ähnlichen weichen Werkstoffen.

Die ständig zunehmende Verwendung von Leichtmetallen und Leichtmetallegierungen drängt die Frage der rationellen Bearbeitung dieser Werkstoffe immer mehr in den Vordergrund. Mit den üblichen Werkzeugmaschinen, mit Drehbänken, Fräs- und Hobelmaschinen,

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **11**, 144 [1932].

Tabelle 47.

Werkstoff	Schneidwinkel				Schnitt-geschw. V = m/min	Vorschub s = mm	Spantiefe a = mm
	Freiwinkel α = Grad	Keilwinkel β = Grad	Spanwinkel γ = Grad	Neigungs-winkel λ = Grad			
St. 36. 11	5	65	20	3	303	0.76	1.5
St. 50. 11	5	65	20	3	222	0.76	1.5
St. 60. 11	4	70	16	3	186	0.76	2.0
St. 75. 11	4	70	16	3	105	0.76	2.0
Cr. Ni. F = 85 kg	4	75	11	5	79	0.76	2.0
Cr. Ni. F = 110 kg	4	75	11	5	66	0.76	2.0
St. 36. 11	5	65	20	3	300	0.532	2.0
St. 50. 11	5	65	20	3	221	0.532	2.0
St. 60. 11	4	70	16	3	175	0.532	3.0
St. 75. 11	4	70	16	3	101	0.532	3.0
Cr. Ni. F = 85 kg	4	75	11	5	75	0.532	3.0
Cr. Ni. F = 110 kg	4	75	11	5	66	0.532	3.0
St. 36. 11	5	65	20	3	300	0.357	2.5
St. 50. 11	5	65	20	3	230	0.357	2.5
St. 60. 11	4	70	16	3	170	0.357	4.0
St. 75. 11	4	70	16	3	97	0.357	4.0
Cr. Ni. F = 85 kg	4	75	11	5	75	0.357	4.0
Cr. Ni. F = 110 kg	4	75	11	5	64	0.357	4.0
St. 36. 11	5	65	20	3	290	0.283	3.0
St. 50. 11	5	65	20	3	220	0.283	3.0
St. 60. 11	4	70	16	3	167	0.283	5.0
St. 75. 11	4	70	16	3	96	0.283	5.0
Cr. Ni. F = 85 kg	4	75	11	5	75	0.283	5.0
Cr. Ni. F = 110 kg	4	75	11	5	63	0.283	5.0

lassen sich zwar Leichtmetalle ohne weiteres bearbeiten, jedoch ist die dabei erzielte Wirtschaftlichkeit keineswegs als zufriedenstellend anzusehen. Der Grund hierfür liegt darin, daß Leichtmetalle, im besonderen gewisse Legierungen, auf Schnellstahlwerkzeuge eine stark abschleifende Wirkung ausüben, die mit zunehmender Umlaufsgeschwindigkeit der Werkstücke unverhältnismäßig anwächst[1]). Durch Bestückung der Werkzeuge mit Hartmetallen, im besonderen mit Widia, läßt sich die Wirtschaftlichkeit der Bearbeitung von Leichtmetallen sehr erheblich steigern.

Das Hauptkennzeichen bei der Bearbeitung von Leichtmetallen mit Widia ist die hohe Schnittgeschwindigkeit des Werkzeuges. Als Schnittgeschwindigkeiten sind, wenn es die Maschine gestattet, in den meisten Fällen solche von 350—1000 m/min zu wählen[2]). Der Vorschub beträgt zweckmäßig 0.1—1 mm/U. Will man die Schnittleistung vergrößern, so geschieht dies vorteilhafter durch Erhöhung der Schnittgeschwindigkeit als durch Vergrößerung des Vorschubes und des Spanquerschnittes. Im einzelnen richtet sich die Schnittgeschwindigkeit nach der Härte und Zähigkeit des zu bearbeitenden Werkstoffes.

Die dem Hartmetallwerkzeug für die Zerspanung von Leichtmetallen anzuschleifenden Winkel werden im allgemeinen, da es sich um relativ weiche Werkstoffe handelt, für den Freiwinkel 8°, für den Keilwinkel 50—65° und für den Spanwinkel demnach etwa 27—32° betragen. Auch Kupfer kann mit ähnlichen Winkeln bearbeitet werden, während sich für Bronze, Messing und ähnliche Werkstoffe ein Freiwinkel von 6° und ein Keilwinkel von 65—75° als vorteilhaft erwiesen hat.

Die Bearbeitung von Leichtmetallen und ähnlichen Werkstoffen läßt sich mit sämtlichen Bearbeitungsverfahren unter Verwendung von Hartmetallen durchführen, wobei sich in manchen Fällen auch Diamantwerkzeuge durch solche mit Hartmetall ersetzen lassen. Dabei betreibt man die Widiawerkzeuge mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie Diamantwerkzeuge. Infolge der großen Schneidhaltigkeit des Hartmetalls wird eine spiegelgleiche Oberfläche des Werkstückes unter Vermeidung jeglicher Reißwirkung erzielt. Unterbrochene Schnitte, wie sie z. B. bei geteilten Lagern vorkommen, können ohne Schwierigkeit ausgeführt werden, was ein nicht zu unterschätzender Vorteil gegenüber dem Diamantwerkzeug bedeutet. Die

[1]) Machinery **40**, 365 [1932].

[2]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].

Kosten eines vollständigen Hartmetallwerkzeuges werden mit etwa der Hälfte bis 1/3 des Diamantwerkzeuges gleicher Größe geschätzt[1]).

α) Bearbeitung von Aluminium und Aluminiumlegierungen.

Wohl der erste der Öffentlichkeit gebrachte Beweis für die Eignung des Hartmetalls zur Leichtmetallbearbeitung wurde 1929 auf der Leipziger Messe geführt. Es wurden Aluminiumwalzen mit einer Schnittgeschwindigkeit von 1000 m/min und einer Spantiefe von 8 mm und einem Vorschub von 4 mm zerspant. Prosser[1]) macht die Angabe, daß bei der Zerspanung von Aluminiumgußteilen ein Schnelldrehstahlwerkzeug nach der Bearbeitung von 2500 Stück nachgeschliffen werden mußte, während mit einem Widiawerkzeug 45000 bearbeitet werden konnten, ohne daß die Schneide irgendwie in ihrer Schnittfähigkeit nachgelassen hätte.

Beim Drehen von Autokolben aus Aluminium wurden folgende Leistungen nach Einführung des Widias gegenüber Schnellstahl erzielt[2]) (Tabelle 48):

Tabelle 48.

Leistungen von 3 Maschinen mit Schnellstahl	140 Stück
Schnittgeschwindigkeit	76 m/min
Standzeit	35 Kolben
Leistungen von einer Maschine mit Widia	164 Stück
Schnittgeschwindigkeit	270 m/min
Standzeit	1500—2000 Kolben

Auch beim Räumen von Bohrungen an Flugzeugkurbelwellengehäusen aus spezial legiertem Aluminium wurde Carboloy mit Erfolg verwendet. In deutschen Betrieben hat sich Widia beim Eindrehen von Kolbenringnuten an Automobilkolben aus einer sehr schwer zu bearbeitenden Spezialaluminium-Legierung sehr gut bewährt. Die früher verwendeten Schnellstahlwerkzeuge wurden nach der Bearbeitung von 3—5 Kolben unbrauchbar; mit Widia konnten bis 200 Kolben ohne Neuschleifen hergestellt werden. Auch die Bearbeitung von Alusilkolben in Automobilfabriken, die bisher mit den auf dem Markt befindlichen Werkzeugen nur unter Schwierigkeiten durchzuführen war, da die erforderliche Schleifarbeit die Fabrikation dieser Kolben außerordentlich verteuerte, konnte mit Widia mit einer etwa 8fachen Leistungssteigerung durchgeführt werden[2]).

[1]) R. D. Prosser, Machinery **35**, 692 [1929].
[2]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].

Bei der Bearbeitung von Silumin mittels mit Widia besetzten Strehlern konnten bis zum Stumpfwerden bei einer Schnittgeschwindigkeit von 100—135 m/min 450 Maßteile aus Silumin mit einem Gewinde nach Art der Edisongewinde versehen werden, wo hingegen mit Stahlschneiden bei einer Schnittgeschwindigkeit von 60 m/min bis zum Stumpfwerden der Schneide nur 20 Werkstücke bearbeitet werden konnten. Durch die erzielte Leistungssteigerung wurde es ermöglicht, Teile auf einem Automaten zu bearbeiten [1]).

Auch Messerköpfe und Fräser haben sich bei der Zerspanung von Leichtmetallen sehr gut bewährt. Ein Spanwinkel von 20^0 und seitliche Schrägstellung der Messer von 15^0 fördern sehr vorteilhaft die Schälkraft [1]). Die Messerköpfe arbeiten beispielsweise je nach der Beschaffenheit der Oberfläche des zu bearbeitenden Werkstoffes mit einer Schnittgeschwindigkeit von 1000—1500 m/min, einem Vorschub von 500 mm/min und einer Spantiefe bis zu 10 mm. Voraussetzung für die Erzielung sauberer, ebener Flächen ist die Vermeidung des Schwingens des Messerkopfes, was durch eine äußerst starre Befestigung auf der Frässpindel erreicht werden kann.

Besondere Erfahrungen liegen beim Reiben von Silumin-Bohrungen mit Reibahlen, die mit Widia besetzt sind, vor. Es zeigte sich, daß sich beim Reiben von Silumin mit Schnellstahlwerkzeugen kleine Teilchen auf die Schneiden der Reibahlen aufsetzen und an den zu reibenden Flächen Riefen erzeugen. Schnelldrehstahlschneiden werden dabei sehr schnell abgenutzt, was zur Folge hat, daß die Reibahlen bald zu klein reiben und im Loch klemmen. Verwendet man dagegen Widiawerkzeuge, so lassen sich sehr saubere und maßhaltige Löcher erzielen. Die glatteste und einwandfreieste Oberfläche ergibt sich beim Reiben mit Seifenspiritus [1]).

Bei der Drehbearbeitung von Silumin konnten Zylinder mit einer Spantiefe von 10 mm, einem Vorschub von 2.5 mm und einer Schnittgeschwindigkeit von 400—600 m/min bearbeitet werden [1]).

Ganz kurz sei noch zu der Frage Stellung genommen, ob die Anwendung der bei der Leichtmetallbearbeitung empfohlenen hohen Schnittgeschwindigkeit eine neue Anschaffung von Werkzeugmaschinen erforderlich macht. An sich wird man die hohe Leistungsfähigkeit der Hartmetallwerkzeuge auch dadurch ausnutzen können, daß man sich auf Schnittgeschwindigkeiten beschränkt, die mit den vorhandenen Werkzeugmaschinen zu erreichen sind, und daß man die wesentlich höhere Standzeit der Hartmetallschneiden ausnutzt.

[1]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].

Die höhere Standzeit des Hartmetalls bedingt dann eine starke Verbilligung der Einrichte- und Schleifkosten. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß bei zu hohen Schnittgeschwindigkeiten zu dünnwandige Werkstücke zerreißen können oder die Spannfutter nicht fest genug halten[1]).

β) Kupfer, Bronze, Messing und ähnliche Werkstoffe.

Auch bei der Bearbeitung dieser Werkstoffe zeigt sich die Vielseitigkeit und Anpassungsfähigkeit der Hartmetallwerkzeuge und läßt ihre Anwendung in vielen Fällen empfehlen. So ist Neusilber mit einer Schnittgeschwindigkeit von ca. 60 m/min und einem Vorschub von 250 mm/min ohne weiteres zu fräsen. Beim Abdrehen von Messinglagern war bei Verwendung von Schnellstahl nach 10 Stück ein Neuschleifen der Schneiden notwendig, während dies bei Verwendung von Hartmetallen erst nach einer Bearbeitung von 50 und mehr Stück der Fall war, wobei die Schnittgeschwindigkeit bei den Hartmetallwerkzeugen sogar auf etwa das Doppelte gesteigert werden konnte[2]). Beim Abdrehen von Lagerschalen aus Messing betrug der Nutzeffekt bei Schnellstahl 40 Stück gegenüber 80 Stück bei Hartmetallwerkzeugen, wobei die Schnittgeschwindigkeit bei den letzteren um mehr als das 3fache erhöht wurde. Noch größer war die Leistungssteigerung durch Verwendung von Hartmetallwerkzeugen beim Abdrehen von Bronzebuchsen. Es konnten mit Hartmetall 200 Stück bei etwa 5facher Schnittgeschwindigkeit hergestellt werden, gegenüber 3 Stück bei Verwendung von Schnellstahl, bevor ein Neuschleifen der Schneiden erforderlich war[1]).

Auch beim Bohren von Bronze und ähnlichen Werkstoffen lassen sich mit Erfolg Widiawerkzeuge benutzen. Sehr vorteilhaft ist auch die Bearbeitung von Kupfer mittels Hartmetallwerkzeugen, im besonderen dann, wenn diese mit Isolierstoffen und dergl. zusammengepreßt sind[3]). Selbstverständlich ist auch die wirtschaftliche Bearbeitung von Kupfer und anderen Werkstoffen mit Hartmetallkreissägen möglich.

5. Die Bearbeitung von Isolierstoffen mit Hartmetallwerkzeugen.

Noch vor wenigen Jahren erfolgte die spanabhebende Verformung von Isolierstoffen fast ausschließlich mit Schnellstahl- oder auch

[1]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].
[2]) F. S. Walters, Machinery **35**, 934 [1930].
[3]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].

Kohlenstoffstahlwerkzeugen. Mitunter kamen auch in den Fällen wo es sich um die Bearbeitung sehr harter Materialien handelte, die einem Angriff durch die besten Werkzeugstähle unüberwindliche Schwierigkeiten entgegensetzten, mit Diamanten bestückte Werkzeuge zur Anwendung. Aber auch bei der Bearbeitung gewisser weniger harter Isolierstoffe konnten, wenn eine genaue Maßhaltigkeit des Werkstücks erreicht werden mußte, Diamantwerkzeuge nicht ganz entbehrt werden. Die Verwendung dieser teuren Werkzeuge rentiert sich aber nur in wenigen Fällen; außerdem ist zweifellos der Diamant für verschiedene Bearbeitungszwecke (z. B. Schruppen) infolge seiner Empfindlichkeit gegen Stoß und seiner Sprödigkeit wenig geeignet[1]).

Mit der Einführung der Sinterhartmetalle, im besonderen des Widias, ergaben sich auch neue Möglichkeiten in der Zerspanungstechnik für Isolierstoffe, ebenso wie bei der spanabhebenden Metallverformung. Mit Hartmetallwerkzeugen kann die Verformung der verschiedenen Isolierstoffe mit einer Vielseitigkeit, Präzision und Wirtschaftlichkeit durchgeführt werden, wie sie sich mit keiner der früher üblichen Bearbeitungsweisen erreichen ließ. Gerade die verschiedenen Isoliermaterialien stellen aus mancherlei Gründen ein sehr dankbares Anwendungsgebiet für die Hartmetalle dar[2]). So ist die Bearbeitung einiger Werkstoffe, wie hochgebranntes Porzellan, durch das Widia überhaupt erst ermöglicht worden, während bei einer Reihe anderer Isolierstoffe, wie den Kunstharzprodukten und den Gummiarten, die Wirtschaftlichkeit der Bearbeitung bedeutend gesteigert werden konnte. Dies mag vielleicht überraschend erscheinen, weil die zuletzt genannten Werkstoffe verhältnismäßig weich sind. Jedoch üben diese Isolierstoffe erfahrungsgemäß eine stark schleifende Wirkung auf die Bearbeitungswerkzeuge aus, und zwar besonders dann, wenn sie — was häufig der Fall ist — einen größeren Gehalt an mineralischen Zusätzen aufweisen. Die Leistungsfähigkeit der verschleißfesteren Hartmetallwerkzeuge ist daher im Vergleich zu den besten Schnellstählen bei der Bearbeitung von Isolierstoffen besonders groß.

Die im folgenden hinsichtlich ihrer Bearbeitungsfähigkeit mit Hartmetallwerkzeugen zu besprechenden Isolierstoffe können in mehrere Gruppen zusammengefaßt werden, und zwar in die gummifreien Isolierpreßmassen, die Gummisorten, die Isolierstoffe vom

[1]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].
[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

Marmortypus und Porzellan. Die Bearbeitung von Glas wird in einem besonderen Abschnitt besprochen werden.

a) Bearbeitung von Isolierpreßmassen, Gummi und Marmor.

Diese Isolierstoffe sind naturgemäß mit Schnellstählen ohne weiteres bearbeitbar. Jedoch üben sie, wie bereits erwähnt, eine stark abschleifende Wirkung auf die Bearbeitungswerkzeuge aus. Da Widia einen 40mal so großen Abnutzungswiderstand als Schnellstahl zeigt[1]), wird die Standzeit der Werkzeuge bei Verwendung dieses Hartmetalles wesentlich gesteigert. In den meisten Fällen können auch die Bearbeitungsbedingungen (Geschwindigkeiten) erheblich verschärft werden.

Bei den gummifreien Preßstoffen erfolgt — wie bereits der Name besagt — die Formgebung meist durch Warm-, selten durch Kaltpressen. Bei ihnen ist daher häufig eine große Nachbearbeitung nicht erforderlich. Die Oberfläche der Preßstücke ist — infolge der Anwendung hochpolierter Formen — glatt und glänzend. Es sind jedoch an ihnen eine ganze Reihe von Bearbeitungen auszuführen. Der an der Preßnaht entstehende Grat ist zu entfernen. Die beim Pressen markierten Bohrungen sind fertig zu bohren; auch kommen Fälle vor, wo das in Platten oder Stäben gepreßte Material aus irgendeinem Grunde nachträglich bearbeitet werden muß. Eine wichtige Eigenschaft der Preßmaterialien ist es, daß Metallteile, wie Gewinde, Kontaktstücke, Röhren und dergl. mit eingepreßt werden können. Auch die Bearbeitung derartiger Werkstoffe ist mit Hartmetallwerkzeugen vorteilhaft durchzuführen. Um bei solchen Werkstücken eine gleichmäßige glatte Fläche zu erhalten, ist es bei diesen Arbeiten zu empfehlen, die Schneiden zu läppen.

α) Bohren.

Zum Bohren von Isolierstoffen werden Spiral- und Spitzbohrer, die mit Hartmetallschneiden bestückt sind, benutzt.

Die gummifreien Preßmaterialien werden ebenso wie die gummihaltigen Isolierstoffe trocken gebohrt, so daß die sonst bei Isolierstoffen unerwünschte Verwendung von Schmier- oder Kühlmitteln in Fortfall kommt[2]).

Der günstigste Spitzenwinkel für das Bohren von Isolierstoffen mit Hartmetallbohrern beträgt 90°, während für Metallbearbeitungs-

[1]) O. Nieberding, Dissert. Techn. Hochschule, Braunschweig 1930.
[2]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].

zwecke ein Spitzenwinkel von 120° üblich ist[1]). Schnellstahlwerkzeuge erwärmen sich beim Bohren der Preßmaterialien wesentlich stärker als solche, die mit Hartmetall bestückt sind; dies führt dazu, daß schon bei relativ geringen Bohrtiefen der Werkstoff zu brennen be-

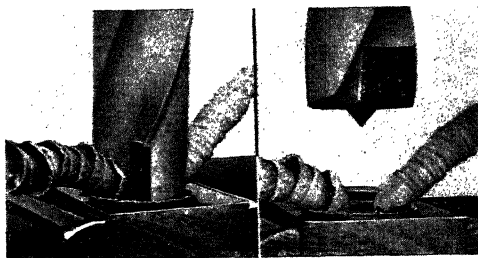



Fig. 71.
Bohren von Hartpapier mit Spitzbohrer, 40 mm Dmr.
Schnittgeschwindigkeit $v = 150$ m/min
Vorschub $s = 3$ mm

ginnen kann; mit Hartmetallbohrern dagegen können bei den gleichen Schnittgeschwindigkeiten wesentlich tiefere Löcher in einem Bohrgang erzeugt werden, ohne daß die genannte Erscheinung eintritt. In Fig. 71 ist als Beispiel einer Bohrbearbeitung das Bohren von Hartpapier mit Spitzbohrern wiedergegeben.

Die bei den gummifreien Isolierpreßmassen verwendeten Schnittgeschwindigkeiten betragen für Bohrer von 10—20 mm Durchmesser etwa 130—200 m/min, bei Bohrdurchmessern von 20—40 mm etwa 100—150 m/min. Der Vorschub beträgt bei größeren Bohrern 0.5 mm/U und darüber, bei kleineren etwa 0.3 mm/U. Im einzelnen hängen die zweckmäßigsten Schnittgeschwindigkeiten von der Härte der Isolierstoffe ab und werden auch durch die Wärmebeständigkeit derselben bedingt sein. Die genannten Bedingungen führen bei der Bearbeitung von Isolierpreßmassen mit Widia zu einer Steigerung der Spanmenge in der Zeiteinheit um mindestens das 10fache gegenüber den besten Schnellstahlwerkzeugen.

Beim Bohren von gummihaltigen Isolierstoffen, wie Hartgummi, Eisengummi und Stabilit, für das früher häufig Diamantwerkzeuge benutzt wurden, werden gleichfalls bis herunter zu Durchmessern von 1.5 mm mit Hartmetall bestückte Spiral- und Spitzbohrer ver-

[1]) C. Agte, A. Fehse, K. Seidel, Techn. Zentralblatt für praktische Metallbearbeitung im Berg-, Hütten- und Maschinenbau. Fachheft „Sonderstähle" vom 25. 10. 1932.

wendet. Die Schnittgeschwindigkeit darf jedoch — besonders bei Hartgummi infolge der Eigenart dieses Werkstoffes — nicht zu hoch gewählt werden, da sich naturgemäß die Erwärmung des Werkstückes bei der Bearbeitung steigert und bis zur Entzündung des Isolierstoffes führen kann. Die günstigste Schnittgeschwindigkeit für Spitzbohrer kann mit 35—50 m/min angegeben werden. Die Leistungssteigerung der Widiabohrer gegenüber den besten Schnellstahlwerkzeugen beträgt bei den Gummisorten das 15—30fache. Sie wird im wesentlichen durch eine längere Schneidhaltigkeit der Werkzeuge und nicht so sehr durch die Anwendung höherer Schnittgeschwindigkeiten bedingt[1]).

Für die Bohrbearbeitung von Schiefer, Schieferasbest, Marmor usw. empfiehlt sich die Verwendung von Spiralbohrern mit eingesetzten Widiaschneiden bis zu Durchmessern von 10 mm; darüber hinaus ist die Verwendung von Spitzbohrern vorteilhafter. Die Bedingungen für das Bohren von Marmor sind stark von der jeweiligen Beschaffenheit des Materials abhängig. Zweckmäßig sind Schnittgeschwindigkeiten von 20—35 m/min und ein Vorschub von Hand unter Verwendung von Wasser. Die Mehrleistungen beim Bohren von Marmor werden durch Verwendung von Widiabohrern um das 30—60fache erhöht.

β) Drehen, Fräsen.

Wenn auch die Bohrbearbeitung ein sehr wesentliches Anwendungsgebiet der Hartmetallwerkzeuge bei der Zerspanung von Isolierstoffen darstellt, so werden doch auch die anderen Bearbeitungsverfahren, wie Drehen, Fräsen, Sägen, Ausschneiden usw., fast ausschließlich mit solchen Werkzeugen durchgeführt.

Die Schnittgeschwindigkeiten beim Drehen sind etwa die gleichen, wie sie beim Bohren Anwendung finden. Sie betragen also bei den nicht aus mineralischen Stoffen bestehenden Isoliermaterialien in den meisten Fällen 100—150 m/min und können auch mitunter bis zu 400 m/min gesteigert werden. Auch gummihaltige Schreibmaschinenwalzen werden vorteilhaft mit Hartmetallwerkzeugen abgedreht, Novotext und ähnliche Stoffe mit Walzenfräsern bearbeitet.

γ) Andere Bearbeitungsverfahren.

Ein häufig in der Isolierstoffzerspanung auszuführender Bearbeitungsvorgang ist das Kreisausschneiden. Früher waren hierzu Bandsägen, Bohrmaschine und Drehbank erforderlich, während durch

[1]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].

Verwendung von Kreisschneidern, die an den Schnittflächen dünne Auflagen von Hartmetallplättchen erhalten, das Ausschneiden von Löchern der verschiedensten Kantenrundungen in einem Arbeitsgang auf der Bohrmaschine vorgenommen werden kann.

In Fig. 72 ist das Ausschneiden von Marmor mit radial verstellbarem Ausstechwerkzeug gezeigt.

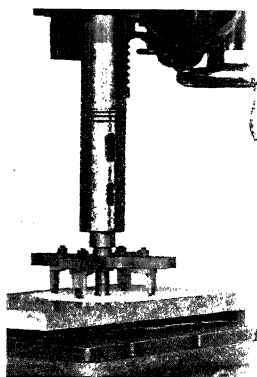



Fig. 72. Ausschneiden von Marmor mit radial verstellbaren Ausstechwerkzeugen.

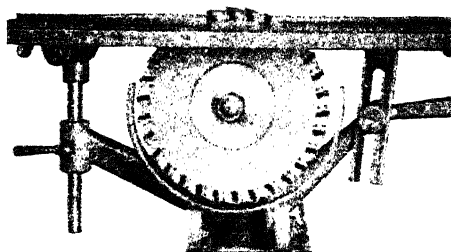



Fig. 73.
Sägen von Novotext mit Kreissäge, 350 mm Dmr. 5 mm Breite, 20 Zähne.

Schnittgeschwindigkeit	$v = 35$ m/sek
Vorschub	$s =$ von Hand
Schnittiefe	$a = 85$ mm

Mit Hartmetallzähnen bestückte Kreissägen finden gleichfalls in der Isolierstoffbearbeitung weitgehend Anwendung. So wird z. B. mit ihnen Hartpapier mit Geschwindigkeiten bis zu 500 m/min, Repelit mit einer Schnittgeschwindigkeit bis zu 1200 zerspant. Derartige Kreissägen zeigen unter diesen Bedingungen eine mindestens 30mal so große Leistungsfähigkeit als die früher benutzten Sägen aus Sonderstahl. In Fig. 73 ist das Sägen von Novotext gezeigt. Es ist besonders bemerkenswert, daß bei der Bearbeitung mit Hartmetall an den genannten und anderen Isolierstoffen außerordentlich glatte Schnittflächen zu erzielen sind.

Massive Sägen aus Hartmetall finden zur Bearbeitung von Glimmer für Kollektoren und dergl. Anwendung.

b) Porzellan.

Zu den besonders schwer bearbeitbaren Werkstoffen der Isoliertechnik gehört neben Glas das Porzellan. Eine rationelle Bearbeitung dieses Stoffes im hochgebrannten Zustande war bisher nur mit

Diamantwerkzeugen möglich; hier kann das Hartmetall den Diamanten weitgehend ersetzen.

Mit Hartmetall ist die Zerspanung vorgeformter Gegenstände, wie Isolatoren, Flanschen, Durchführungen usw. aus Porzellan vor dem Einbrennen mit Schäl- und Schabemessern sowie anderen formgebenden Werkzeugen ohne weiteres möglich. Die Hartmetallwerkzeuge zeigen — gegenüber den früher verwendeten Stahlwerkzeugen — einen weit geringeren Verschleiß. Aber auch hartgebranntes Porzellan läßt sich mit Hartmetall, wenn auch schwer, bearbeiten, wie Fig. 74 beweist. Gebohrt wird Porzellan, je nach Härte, mit Widiabohrern bei einer Schnittgeschwindigkeit von 10—30 m/min und einem Vorschub von 0.01 bis höchstens 0.05 mm/U. Als Kühlmittel wird Terpentin verwendet.

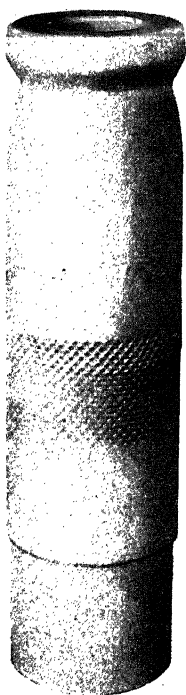



Fig. 74. Porzellanisolator mit Hartmetall überdreht.

Es kann somit festgestellt werden, daß bei der Bearbeitung fast aller Isolierstoffe durch Verwendung von Hartmetallwerkzeugen eine erhebliche Leistungssteigerung gegenüber der früher benutzten Arbeitsweise erzielt wird. Diese Leistungssteigerung wird wesentlich durch die größere Schneidhaltigkeit der Werkzeuge bedingt. Die erzielten Leistungserhöhungen, wie sie sich auf Grund längerer Betriebserfahrungen ergeben haben, sind in Tab. 49 zusammengestellt.

Tabelle 49.
Mehrleistung von Hartmetall gegenüber bestem Schnellstahl (fache der Leistung).

Material	Drehen	Bohren	Gewinde-schneiden	Fräsen	Sägen
Hartgummi	20	15	20	10	10
Eisengummi	20	15	20	—	10
Stabilit	30	30	20	—	11
Hartpapier	30	30	20	30	30
Novotext	30	15	20	—	20
Fiber	20	20	—	—	—
Mycalex	20	25	—	—	—
Tenacit (Eshalit)........	30	25	20	—	20
Bakelit	50	70	—	—	—
Bakelit-Asbest	—	50	—	—	—
Schiefer	—	40	—	—	—
Schiefer-Asbest	—	16	—	—	—
Marmor	10	45	—	—	—
Granit	6	—	—	—	—

6. Die Bearbeitung von Glas.

Die Bearbeitung von Glas geschah früher, ebenso wie die von hartgebranntem Porzellan, ausschließlich mit Diamantwerkzeugen; in einigen Fällen, z. B. beim Bohren, wurde mit Kupferrohr und Schmirgel gearbeitet. Mit der Einführung der Hartmetalle ergaben sich auch hier neue Möglichkeiten, so daß der sehr harte Werkstoff Glas nunmehr mit einer Geschwindigkeit, Genauigkeit und Präzision bearbeitet werden kann, die in keiner Weise den bei der Bearbeitung metallischer Gegenstände benutzten Bedingungen nachsteht.

Die Schwäche der üblichen Formgebung des Glases besteht im wesentlichen darin, daß es nicht ohne weiteres gelingt, dem Glase jede beliebige Form zu erteilen und vorgeschlagene Abmessungen mit ge-

ringen Toleranzen einzuhalten. So werden beim Pressen des Glases die Dimensionsendungen zwischen heiß und kalt nicht ausreichend sicher beherrscht. Beim Blasen zeigt die zwischen Form und Glas vorhandene Schmierschicht eine veränderliche Dicke[1]. Eine wirtschaftliche Bearbeitung des Glases, wie sie durch die Hartmetalle ermöglicht wurde, war daher dringend erwünscht.

An sich sind die Erfahrungen der Metallbearbeitung auf den Werkstoff Glas zu übertragen, d. h. es können prinzipiell die gleichen Werkzeuge und die gleichen Werkzeugmaschinen, sowie dieselben Bearbeitungsverfahren benutzt werden. Trotzdem ergeben sich einige nicht unwichtige Unterschiede, die im folgenden kurz besprochen sind.

Beim Glas kann man zweifellos nicht von einer spanabhebenden Verformung sprechen, da bei der Glasbearbeitung mit Hartmetallwerkzeugen nicht die Bildung eines Spanes stattfinden kann. Das Glas ist, im Vergleich zu Metall betrachtet, als außerordentlich spröde zu bezeichnen. Es kommt daher bei der Berührung der Schneide des Werkzeuges mit dem Glas nur zu einem Herausreißen kleiner Partikelchen aus der Oberfläche. Diese selbst wird daher stets uneben und rauh sein. Diese Rauheit der Oberfläche auf ein möglichst geringes Maß herabzudrücken, ist eine der Hauptaufgaben der Bearbeitung des Glases mit Hartmetallen. Sogar im Vergleich zu einer mit Sand geschliffenen Oberfläche ist im allgemeinen die durch Drehen oder dergl. bearbeitete Oberfläche des Glases als rauh zu bezeichnen. Die Werkzeugmaschinen müssen daher möglichst schwingungsfrei laufen, um jegliche Erschütterungen und Vibrationen, die die Rauheit der Oberfläche verstärken, zu vermeiden. Außerdem ist eine glättere Oberfläche nur dann zu erreichen, wenn man die Gläser bei der Drehbearbeitung schlichtet, also mit möglichst geringer Spantiefe arbeitet. Ferner muß die Schneide, wie das ja nach neueren Erfahrungen auch bei der Metallbearbeitung als günstig anzusehen ist, scharf geschliffen, möglichst geläppt, sein. An sich ist die Bearbeitung aller Glassorten mit Hartmetallwerkzeugen möglich. Es hat sich gezeigt, daß bei dem härtesten Glase (mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 40×10^{-7}) die Bearbeitung durch Schlichten zu weniger glatten Flächen führt, als dies bei einem Weichglas (Ausdehnungskoeffizient ca. 90×10^{-7}) der Fall ist. Beim letzteren erhält man ein ausgesprochenes Seidenmatt durch Schlichten. Die im Finish zu erzielende Oberfläche

[1]) A. Fehse, B. Kindt, Glastechn. Ber. **10**, 193 [1932].

im Vergleich zu einer geschruppten ist aus Fig. 75 zu erkennen. Wie man sieht, ist der Grad der Oberflächenglätte beim Schlichten ein

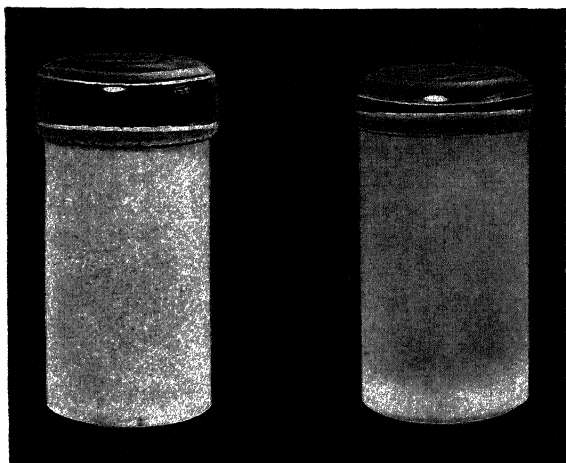



Fig. 75. Mit Hartmetall bearbeitete Glaswalzen.
a geschruppt — b geschruppt und geschlichtet.

außerordentlich guter. Die beim Schruppen verwendete Schnittgeschwindigkeit bei der Bearbeitung mit Widiawerkzeugen beträgt zweckmäßig etwa 40—60 m pro Minute; beim Schlichten hat sich eine Schnittgeschwindigkeit von 60—100 m als vorteilhaft erwiesen, wobei die Spantiefe nur Bruchteile eines Millimeters betragen soll. Auch kantige Knüppel können mit Hartmetall gedreht werden, ohne daß sich Nachteile für die Schneide ergeben.

Das Bohren von Glas mit Hartmetallwerkzeugen ist ohne weiteres mit gewöhnlichen Spiralbohrern, die eine eingesetzte Hartmetallschneide haben, möglich. Der Spitzenwinkel beträgt 90°. Mit einem Spitzbohrer sind unter Verwendung von Wasser als Kühlmittel Löcher von 6 mm Durchmesser und 30 mm Tiefe in etwa 20 Sekunden zu durchbohren. Handelt es sich darum, dünne Glasplatten mit Löchern zu versehen, so benutzt man zweckmäßig Löffel- oder Spitzbohrer mit einem Spitzenwinkel von 60—90°. Fig. 76 gibt eine Anzahl von Bohrungsarten in einem Glaskörper wieder[1]).

---

[1]) A. Fehse, B. Kindt, Glastechn. Ber. **10**, 193 [1932].

Ein praktischer Beweis für die Leistungsfähigkeit von Hartmetallbohrern ergibt sich beim Aufbohren von Schalterglasplatten, wie

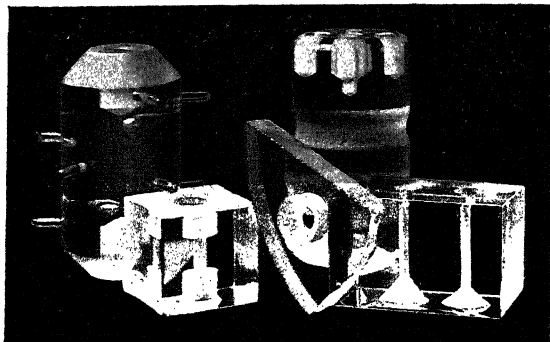



Fig. 76. Verschiedenartige Bohrungen an Glaskörpern mit Widiawerkzeugen.

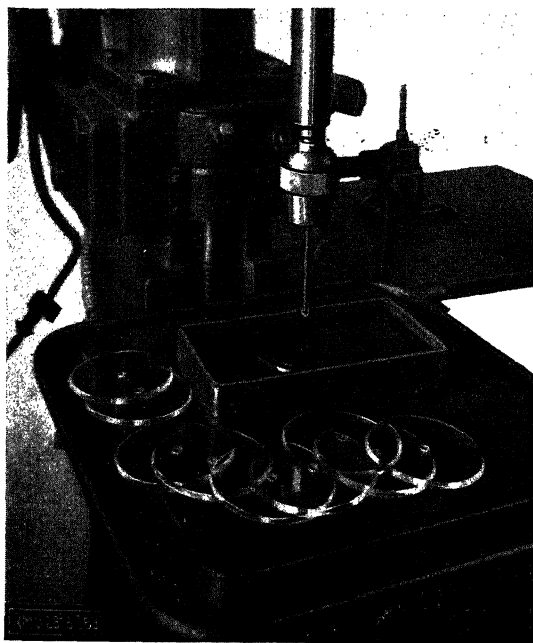



Fig. 77. Aufbohren von Schalterglasplatten mit Widiawerkzeugen.

Fig. 77 zeigt. Es konnten beim Aufbohren von 5 auf 5.5 mm bei einer Lochtiefe von 3 mm 2000 Glasplatten in $6^1/_2$ Stunden aufgebohrt werden. Dabei war nach je 160 Platten ein Nachschleifen der Bohrer erforderlich. Die Geschwindigkeit beim Bohren von Glas mit Widiabohrern kann mit 20—30 m pro Minute angegeben werden[1]).

Auch das Fräsen und Hobeln von Glas bereitet keinerlei Schwierigkeiten[1]), sofern Wasser als Kühlmittel zur Anwendung kommt. Die bei den verschiedenen Bearbeitungsverfahren zur Anwendung kommenden Winkelgrößen zeigt Fig. 78[1]). Es wird also mit verhältnismäßig kleinen Spanwinkeln gearbeitet. Fig. 79 zeigt gefräste und

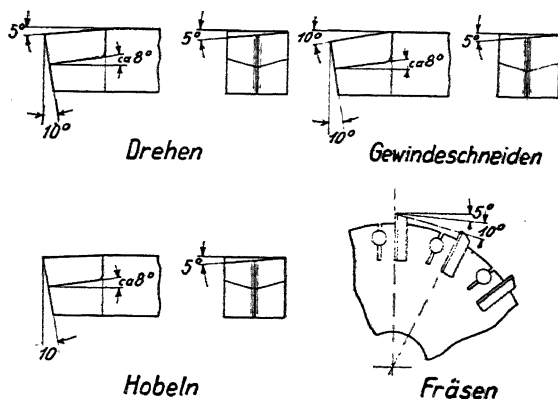



Fig. 78. Winkelgrößen bei den einzelnen Bearbeitungsverfahren von Glas mit Widiawerkzeugen.

gedrehte Glasstücke, die mit einer Geschwindigkeit von 50 m pro Minute bearbeitet werden. Auch das Facondrehen sowie das Gewindeschneiden ist mit Hartmetallwerkzeugen ohne weiteres möglich. Allerdings ist eine genaue Kaliberhaltigkeit des Gewindes bisher nur schwer zu erreichen. Trotzdem ist bei dem in Fig. 80 angegebenen Düsenkörper, der mit einem Innen- und Außengewinde versehen ist, eine gute Passung erreicht worden, so daß das Herausdrehen eine nicht unbeträchtliche Kraftanstrengung verlangt[1]).

[1]) A. Fehse, B. Kindt, Glastechn. Ber. **10**, 193 [1932].

Das in Fig. 81 angegebene Modell eines Kalanders enthält eine Zusammenstellung fast sämtlicher beschriebener Glasbearbeitungs-

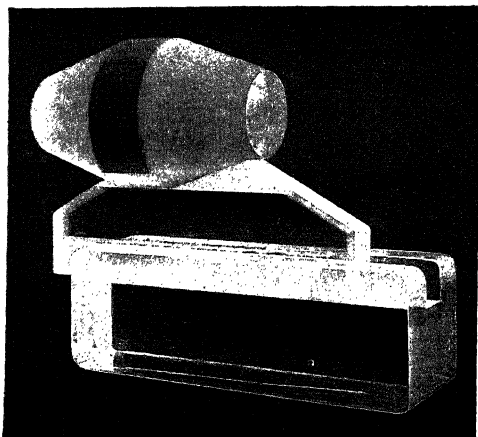



Fig. 79. Mit Hartmetallwerkzeugen gefräste und gedrehte Glasstücke.

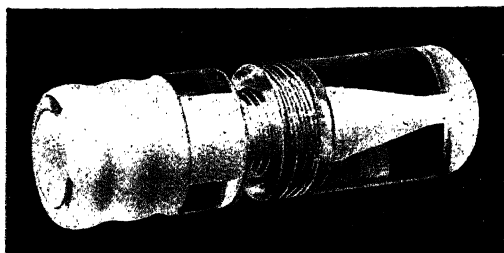



Fig. 80. Düsenkörper mit Innen- und Außengewinde (Eingeschnitten mit Widia).

verfahren. Die Walzen sind mit angedrehtem Lagerzapfen aus einem Glasklotz herausgearbeitet worden. Die Befestigung der Seitenwangen

geschieht mittels Schrauben, die in eingeschnittene Glasgewinde eingedreht sind.

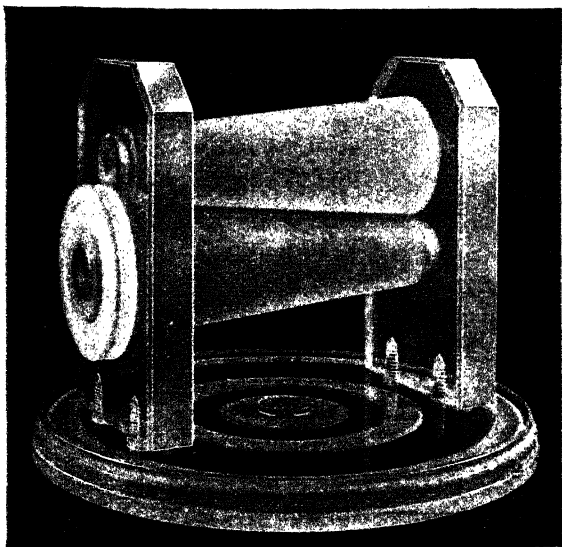



Fig. 81. Kalander aus Glas, bearbeitet mit Hartmetallwerkzeugen.

Die vorstehend beschriebenen Möglichkeiten geben nur einen Ausschnitt aus denen wieder, die der Glasindustrie durch Einführung der Hartmetalle erschlossen worden sind. Zweifellos versprechen diese neuen Bearbeitungsmethoden, dem Werkstoff Glas neue Anwendungs- und Absatzgebiete zu erschließen.

7. Die in der Zerspanungstechnik verwendeten Hartmetallwerkzeuge.

Das Werkzeug spielt bei der Bearbeitung der verschiedenen Werkstoffe eine bedeutsame Rolle, die häufig unterschätzt wird. Nur durch eine geeignete Gestaltung der Werkzeuge, die der Eigenart der Hartmetalle Rechnung trägt, lassen sich Höchstleistungen mit Hartmetallen erreichen. Die Konstruktion der Hartmetallwerkzeuge war daher eine der Hauptaufgaben, die bei der Einführung der Schneidmaterialien in der Zerspanungstechnik gelöst werden mußten. Neben der Herstellerin des Widia, der Friedrich Krupp A.-G., die in ihren Prospekten eine ganze Reihe zweckmäßiger Gestaltungsformen der

Widiawerkzeuge angegeben hat, hat besonders Fehse[1])[2]) dieser Frage seine Aufmerksamkeit geschenkt und viele neue Werkzeuge, die sich mit Erfolg eingeführt haben, entwickelt.

a) Drehmeißel.

Drehmeißel werden in den verschiedensten Ausführungen verwendet, wobei die Hartmetallplättchen entweder aufgelötet oder eingeklemmt werden (X, 2a). Es werden Plan-, Seiten-, Eck-, Grund-,

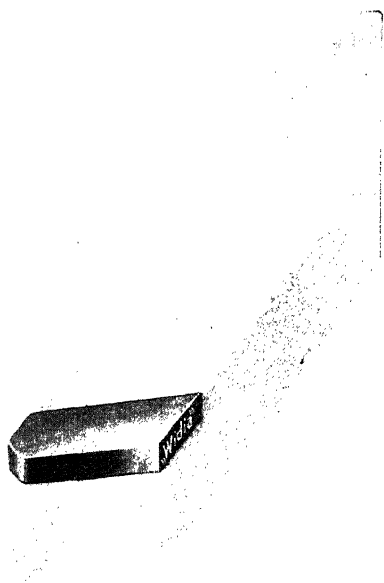



Fig. 82. Schruppstahl mit aufgelöteten Widiaplättchen.

Spitz-, Kopf-, Messer-, Facon-, Nuten-, Abstechstähle usw. benutzt, die für die Bearbeitung der einzelnen Werkstoffe jeweils besonders ausgestaltet sind[3]). Fig. 82 zeigt einen Schruppstahl mit aufgelöteten Widiaplättchen.

---

1) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

2) A. Fehse, Werkstattstechnik **25**, 237 [1930].

3) Fr. Krupp A.-G., Prospekt über Widia vom 1. Oktober 1930.

b) Bohrer und ähnliche Werkzeuge.

Bohrer mit eingelöteten Hartmetallplättchen werden als Spiral- oder Spitzbohrer hergestellt. Bei den Spiralbohrern wurden Bohrerschäfte ausgebildet, die zwei sehr flach eingepreßte Längsnuten haben, um möglichst viel Material an der Befestigungsstelle der Hartmetallschneide zu besitzen. Es wird empfohlen [1]), eine enge Spirale zu verwenden, wenn tiefe Löcher gebohrt werden oder ein Material, das kurze Späne gibt, bearbeitet wird. (Gußeisen, Bronze, Messing,

Fig. 83. Bohrer für Holzbearbeitung mit Widiaspitze.

Marmor, Schiefer.) Dagegen ist beim Bohren weniger tiefer Löcher und von Werkstoffen, die lange Späne geben (Isolierstoffe, Hartstahl usw.), ein schlanker Drall der Spirale zu empfehlen. Besondere Spezialbohrer sind z. B. zum Bohren von Isolierstoffen, wie Hartpapier, von Glas und von Holz (Fig. 83) entwickelt worden [2]).

Bei den Zapfensenkern werden die Hartmetallschneiden in Schlitze, die tiefer als die Spannuten liegen, eingesetzt, festgeklemmt und schließlich aufgelötet [3]). Auch lassen sich Senker mit Vollköpfen aus Hartmetall herstellen, die bei der Bearbeitung von Isolierstoffen mit Vorteil Verwendung finden. Reibahlen werden vor allem bei der

[1]) Rhode u. Dörrenberg, A.-G., Prospekte über May-Werkzeuge vom 9. Oktober 1931.

[2]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt über Widia vom 1. Oktober 1930.

[3]) Werkstattstechnik **26**, 560 [1931].

Bearbeitung von Leichtmetallen und ähnlichen Werkstoffen benutzt (X, 4c)[1]).

Um Stufenbohrungen an Marmor und ähnlichen Werkstoffen vorzunehmen, eignet sich der in Fig. 84 angegebene Zentrumsbohrer

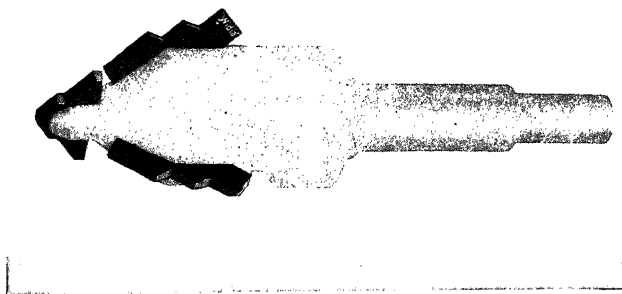



Fig. 84. Zentrumsbohrer mit schwingbaren Außenschneidbacken.

und Senker mit schwingbaren Außenschneidbacken. Er besitzt einen zylindrischen oder mit einem Morsekegel versehenen Schaft und einen kegelförmigen Kopf, der mit gleichmäßig verteilten radialen Einschnitten versehen ist. Die Schneidbacken können in jede beliebige Spreizlage gebracht und dann die Bohrer für verschiedene Bohrlochgrößen eingestellt werden[2]).

Um Flanschsenkungen zum Anbringen von Schildern, Verkleidungen oder zum Befestigungen von Maschinen vorzunehmen, ist ein mit Hartmetall bestückter Flanschsenker zu empfehlen. Das Werkzeug bietet die Möglichkeit, den Kopfbohrer in verschiedenem Durchmesser auszuwechseln und als Flanschmesser für verschiedene Tiefenbohrungen zu verstellen[2]).

Der Trommelbohrer ist ein zweckmäßiges Werkzeug, um Befestigungslöcher im Fundament herzustellen[3]). Seine mittlere Führung wird durch einen Spiralbohrer gebildet. Trommelrand und Bohrer sind mit Hartmetallschneiden besetzt.

[1]) A. Fehse, Werkzeugmaschine **35**, 323, 370 [1931].
[2]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].
[3]) A. Fehse, Werkstattstechnik **25**, 237 [1930].

c) Kreissägen.

Massive Hartmetallkreissägen werden bis zu Stärken von 0.5 mm herunter und bis 60 mm Durchmesser ausgeführt (X, 6). Mit Hartmetallzähnen besetzte Kreissägen werden sowohl zum Sägen von Isolierstoffen, als auch von gewissen Metallen benutzt (Fig. 85).

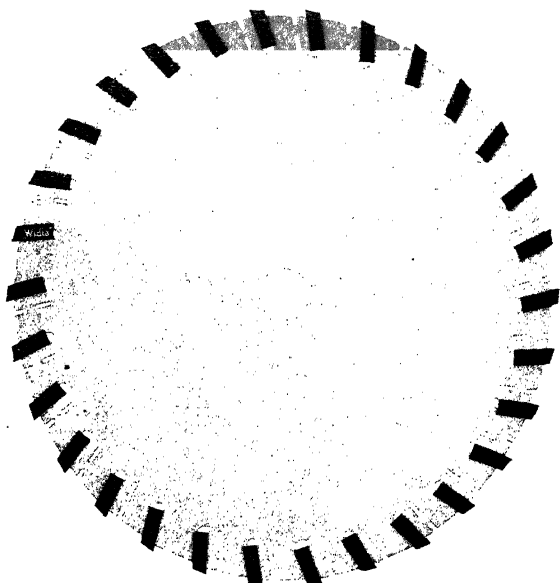



Fig. 85. Kreissäge mit eingesetzten Widiazähnen.

Ein scheibenförmig nach der Mitte hohl geschliffenes Stahlblatt wird am Rande mit Ausfräsungen versehen, die einseitig Längsnuten zur Aufnahme der Federn in den Zähnen enthalten. Zwischen den Ausfräsungen sind Schlitze eingeschliffen, in deren Mitte sich Bohrungen zur Aufnahme der Spanstifte befinden. Die Zähne sind nach unten keilförmig verdickt und werden nach dem Einsetzen der Spanstifte durch das gegen die Zahnflanken angedrückte Material festgehalten.

Durch die keilförmige Anordnung der Zähne wird ihr Herausschleudern während der Zerspanungsarbeit verhindert[1] [2]).

Die Anzahl der Zähne richtet sich nach der Schnittgeschwindigkeit, die ihrerseits wieder durch die Härte des Werkstoffes bedingt ist. Um einen sauberen Schnitt an Isolierstoffen zu erhalten, müssen die Zähne so hinterschliffen sein, daß eine kleine Fase stehen bleibt. Die Zähne werden bei der Bearbeitung von Isolierstoffen zweckmäßig mit einem Winkel von 15—20° in das Blatt eingesetzt. Eine Hauptbedingung für die Verwendung von Hartmetallkreissägen ist das schlagfreie Laufen[3]).

d) Messerköpfe und Fräser.

Zum Flachfräsen, sowie zum Bohren von Zylindern in den verschiedensten Werkstoffen haben sich Messerköpfe mit Widiaschneiden als besonders brauchbar erwiesen. Fig. 86 zeigt einen Messerkopf,

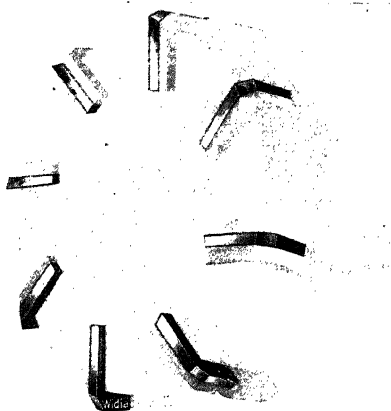



Fig. 86. Messerkopf mit Widiamessern.

der mit Messern versehen ist, die aus einem Ring geschnitten sind. Jedes Messer bildet also ein Kreissegment. Durch diese Anordnung wird es ermöglicht, den Schnitt stufenweise auszuführen, weil die Messer nach innen verstellbar sind. Die auf den Messern aufgelöteten Hartmetallschneiden haben nach innen und außen negative Auflaufwinkel, wodurch ein gutes Ablaufen des Spanes bewirkt wird[1]).

---

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

[2]) A. Fehse, Werkstattstechnik **25**, 237 [1930].

[3]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].

Durch Einsetzen von Hartmetallschneiden in Gußstahlschneiden mittels geeigneter mechanischer Befestigung lassen sich Nutenfräser herstellen. Mehrere Nutenfräser zusammengesetzt ergeben einen Walzenfräser (Fig. 87). Beim Walzenfräsen muß beachtet werden,

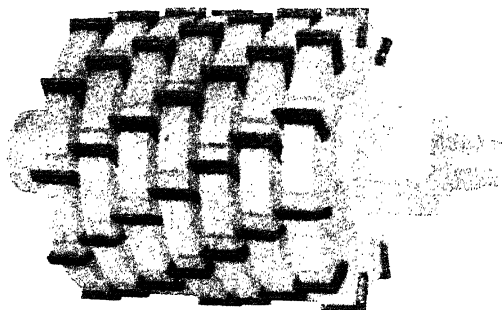



Fig. 87. Walzenfräser, aus Nutenfräser zusammengesetzt, mit Hartmetallschneiden.

daß die Keilnuten schraubenförmig zueinander versetzt werden, damit ein günstiger Spanablauf zustande kommt[1]).

e) Andere Werkzeuge.

Zum Gewindeschneiden mit Metallen, z. B. Leichtmetallegierungen, eignen sich mit Hartmetall besetzte Strehler. Gewindebohrer, werden vor allem zum Schneiden von Gewinden in Isolierstoffen, wie gummifreien Isolierpreßmassen, verwendet. Allerdings ist eine genaue Kaliberhaltigkeit des Gewindes an diesen Stoffen nur schwer zu erreichen[2]).

Eine Anzahl anderer Hartmetallwerkzeuge, und zwar solcher, die der Zerspanung, wie auch solcher, die anderen Zwecken dienen, sind in den verschiedenen Abschnitten über die Verwendung der Hartmetalle beschrieben worden. Außer den hier besprochenen Hartmetallwerkzeugen sind noch viele andere entwickelt worden, die sich bei der Bearbeitung der verschiedenen Werkstoffe gut bewährt haben, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann.

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

[2]) C. Agte, A. Fehse, Elektrotechn. Anzeiger **49**, 718, 747 [1932].

8. Die Verwendung von Hartmetallen im Drahtziehereigewerbe.

Schon seit langen Jahren ist das Bestreben festzustellen, den teuren Diamanten als Bearbeitungswerkzeug im Drahtziehereigewerbe zu ersetzen. Von einem Ziehstein ist vor allen Dingen eine hohe Härte und Verschleißfestigkeit, die sich in einer möglichst großen Kaliberhaltigkeit äußert, zu verlangen; an die Festigkeit und Zähigkeit der Steine werden dagegen häufig nicht die Anforderungen gestellt, wie sie etwa von einem Drehwerkzeug zu fordern sind. Der Diamant ist, was die Härte angeht, natürlich das idealste Ziehwerkzeug. Jedoch besitzt er, abgesehen von seinem hohen Preis, noch weitere Nachteile. Man wird stets bei der Benutzung von Ziehdiamanten damit zu rechnen haben, daß ein gewisser Ausschuß beim Bohren oder während des Gebrauchs im Zug entsteht[4]).

Selbst bei Nichtberücksichtigung dieses Risikos beträgt der Preis für Diamanten etwa das 10fache und mehr der vergleichbaren Hartmetallziehsteine. Während man früher fast ausschließlich gegossene (VIII, 4a) oder auch heißgepreßte Hartmetalle im Drahtziehereigewerbe benutzte, findet heute in zunehmendem Maße das Sinterhartmetall Anwendung[1]).

Nachdem die Sinterhartmetallsteine längere Zeit in den Ziehereien verwendet worden sind, läßt sich ein klares Bild ihrer Leistungsfähigkeit gewinnen. Es lassen sich auch die Gebiete abgrenzen, in denen die Hartmetalle, im besonderen das Widia, sich im Vergleich zu Diamanten einerseits und Zieheisen aus Stahl andererseits durchgesetzt haben[3]). Bei sehr kleinen Durchmessern wird man auch heute noch Diamanten, die gegenüber Hartmetall den Vorzug der größeren Kaliberhaltigkeit haben, verwenden, und zwar im Wolfram- und Molybdänzug unter 0.2 mm, im Stahlzug unter 0.3—0.4 mm und bei anderen weicheren Drahtmaterialien unter 0.5—0.8 mm. Oberhalb 6—8 mm wiederum benutzt man häufig Zieheisen aus Stahl, wenngleich hier durch die Entwicklung der geteilten, mit Hartmetallen besetzten Ziehmatritzen das Hartmetall bereits Eingang gefunden hat. Das Hartmetall wird also in den Drahtziehereien in Form von Ziehsteinen[2]) und Ziehringen (Fig. 88) in Durchmessern von 0.2—8 mm und zum Ziehen von Stangen und Rohren bis 26 mm Durchmesser verwendet. Gegenüber den früher benutzten Stahlwerkzeugen besitzt

[1]) A. Fehse, K. Schröter, Wiss. Veröff. d. Osram-Konzerns **2**, 207 [1931].
[2]) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160 [1929].
[3]) A. Fehse, Werkstattstechnik **25**, 237 [1930].
[4]) O. Michael, Drahtwelt **23**, 275 [1930].

das Hartmetall, im besondern das Widia, beim Heißpressen und Ziehen von Rohren während des Arbeitsvorganges gegenüber der hohen Temperatur und dem Gleitdruck eine wesentlich größere Maßhaltigkeit.

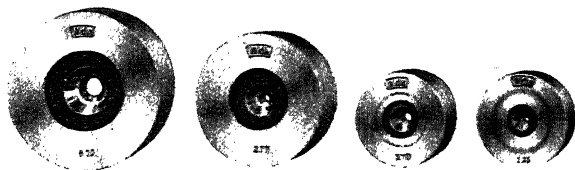



Fig. 88. Hartmetallziehsteine in Fassungen eingesetzt.

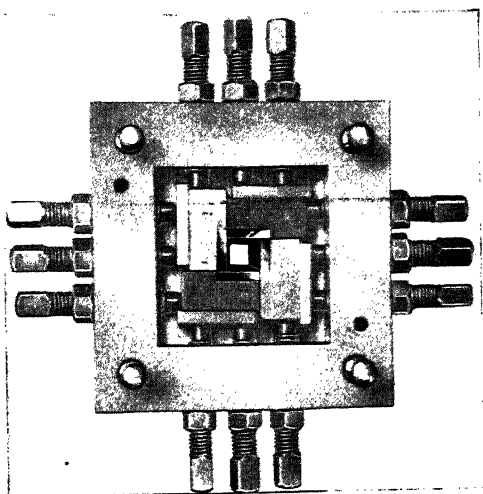



Fig. 89. Widia Ziehmatrize für Vierkantmaterial.

Da die Formgebung der Widiaziehsteine in einem Zustande erfolgt, in dem das Material noch nicht seine Endhärte besitzt, so ist hierbei die Anbringung von Versenkungen für den Ein- und Ausgang des Ziehkanales möglich. Auf diese Weise wird der Bohrvorgang auf ein

möglichst geringes Maß beschränkt. Das Bohren erfolgt wie beim Diamanten unter Verwendung von Diamantbort mit Stahlnadeln. Es läßt sich dabei eine sehr gute und saubere Innenpolitur des Ziehkanales erreichen, die nach Ansicht gewisser Verbraucher als für die Leistung der Steine wichtig angesehen wird[1]).

Verstellbare Widia-Vier- und Sechskantziehmatrizen sind in Fig. 89 und Fig. 90 gezeigt[2]). Bei diesen Ziehmatrizen wird beim

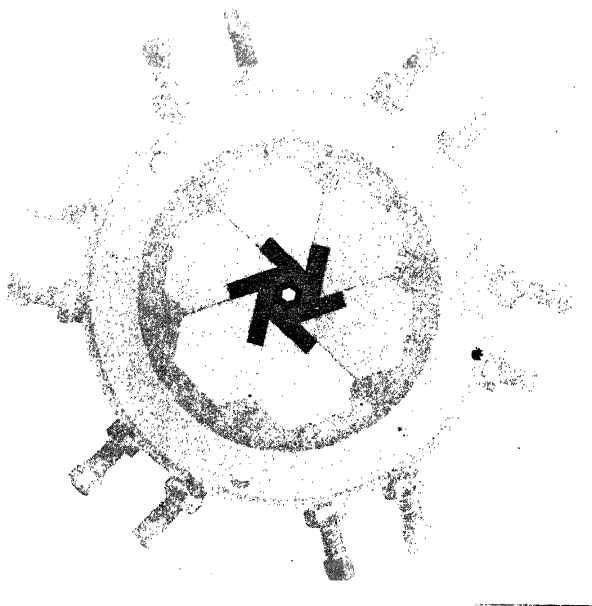



Fig. 90. Verstellbare Sechskantziehmatrize mit Ziehbacken Widia.

Ziehen von Metallen aller Art eine sehr große Maßhaltigkeit des Stangenwerkstoffes, unter Fortfall der Toleranz und bei vollkommener Scharfhaltigkeit des Profils, gewährleistet. Dadurch, daß das im Betrieb mit Wasser gekühlte Werkzeug in geteilten, verstellbaren Stücken hergestellt wird, können aus einem einzigen Werkzeug eine

---

[1]) C. Agte, Werkzeugmaschine **36**, 281 [1932].
[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

größere Anzahl von quadratischen und rechteckigen Profilen verschiedener Größe eingestellt werden[1]).

Genaue Leistungsangaben für die Verwendung von Hartmetallziehsteinen lassen sich nur schwer machen, da die Drähte in den verschiedenen Betrieben häufig unter nicht vergleichbaren Bedingungen gezogen werden[2]). Bei Eisendrähten über 3 mm Durchmesser wurden mit Widiasteinen Leistungen von 60—180 t pro Nummer, je nach Härte und Zusammensetzung des Ziehmaterials erzielt[1]). Bei Weicheisen von 3 mm Drahtstärke konnten Leistungen von 350 t erreicht werden. Ein Widiaziehsteinsatz leistete beim Ziehen von Weichstahldraht von 6.2 auf 5 mm bei einer Ziehgeschwindigkeit von 120 m/min und Verwendung eines Spezialfettes als Schmiermittel 9300 m gegen 5153 m bei Benutzung von Stahlziehsteinen. Mit Ziehsteinen in der Größe von 20 mm Durchmesser und 10 mm Höhe konnten 50—80 t Kupferdraht von 2.2 mm Durchmesser je Stein gezogen werden. Auf einem Mehrfachdrahtzug ergab sich je Stein und Nummer eine Leistung der Widiasteine von 160—120 t vom Walzdraht herunter bis zu einem Durchmesser von 1.35 mm.

Aus diesen wenigen Beispielen geht hervor, daß die Hartmetallsteine beim Ziehen von Eisen-, Stahl- und Kupferdrähten hervorragende Leistungen zeigen. Außer beim Ziehen der genannten Drahtmaterialien finden Hartmetallsteine mit Erfolg beim Ziehen von Wolfram-, Molybdän-, Chrom-Nickel-, Chrom-Molybdän-, Nickel-, Bronze-, Messing-, Aluminium-Drähten usw. Verwendung[3]). Gegenüber der Anwendung von Stahlwerkzeugen ist, wie dies besonders von amerikanischer Seite geschehen ist, die mit Hartmetallsteinen zu erreichende außerordentlich gute und glatte Oberfläche des Drahtmaterials hervorzuheben. Der Kraftbedarf beim Ziehen mit Hartmetallsteinen hängt, wie aus einer Arbeit von A. Pomp und A. Koch[4]) über das Ziehen von Flußstahl geschlossen werden darf, wesentlich vom Schmiermittel ab. Die Schmierwirkung in den Hartmetallsteinen ist nahezu die gleiche wie in Stahldüsen. Die Ziehgeschwindigkeit übt dagegen auf den Kraftbedarf keinen wesentlichen Einfluß aus.

Die jeweils zweckmäßig zu verwendenden Ziehbedingungen und die günstigsten Schmiermittel ergeben sich aus der Art des zu ziehenden Drahtmaterials, den jeweiligen Verhältnissen des Betriebes u. a. m. Auch bezüglich der Form des Ziehkanals besteht keine allgemein

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].
[2]) O. Michael, Drahtwelt **23**, 275 [1930].
[3]) C. Agte, Werkzeugmaschine **36**, 281 [1932].
[4]) A. Pomp, A. Koch, Mitt. d. K. W. Inst. f. Eisenforschung **13**, 261 [1931].

gültige Ansicht[1]). Es werden die verschiedensten, mehr oder weniger voneinander abweichenden Kanalformen verwendet, die den einzelnen Ziehereien auf Grund ihrer besonderen Erfahrungen als günstig erscheinen. Während man früher eine gerade Form des Ziehkanals zu bevorzugen schien, scheint man jetzt dazu überzugehen, den Ziehkanal geschwungen herzustellen und die Ausgangsöffnung mehr in das Innere des Ziehkanals hinein zu verlegen. Einigkeit besteht darüber, daß der Düsenöffnungswinkel um so kleiner sein muß, je härter das zu ziehende Material ist. Die am häufigsten zur Anwendung kommenden Ziehwinkel sind für die verschiedenen Drahtmaterialien in Tabelle 50 angegeben.

Tabelle 50.

Ziehwinkel bei Verwendung von Hartmetallziehsteinen.

Material	Ziehwinkel
Aluminium, Silber	16—18°
Kupfer	12—16°
Messing, Bronze	9—12°
Eisen, Stahl	6—11°
Materialien härter als Stahl	ca. 5°

Beim Ziehen ist darauf zu achten, daß der Draht nicht schräg durch das Ziehloch läuft, da hierdurch die Bohrung sehr leicht unrund wird. Die Abstufung der Ziehsteine ist gleichfalls wesentlich von der Härte des Ziehmaterials abhängig, wie aus Tabelle 51 hervorgeht.

Tabelle 51.

Abstufung der Hartmetallziehsteine bei verschiedenem Ziehmaterial an den nächsten Zug.

Material	Abstufung
Kupfer-, Aluminium-, Messing-, Bronzedrähte	12—15%
Weicher Eisendraht	12%
Stahl-, Phosphorbronze- und Hartmessingdrähte	10—12%
Sehr harte Stahldrähte	8—10%
Chrom-Nickel-, Wolfram- und Molybdändrähte	7.5—10%

9. Die Anwendung von Hartmetallen im Bergbau.

Die Wirtschaftlichkeit der Bohrbearbeitung im Bergbau ist wesentlich eine Frage des Schneidenmaterials, da dasselbe bei der Härte des zu bohrenden Gesteins im Dauerbetrieb außerordentlich auf Verschleiß beansprucht wird. Die hohe Verschleißfestigkeit und der

[1]) C. Agte, Werkzeugmaschine **36**, 281 [1932].

große Abnutzungswiderstand der Hartmetalle hat verständlicherweise schon sehr frühzeitig die Anwendung dieser neuen Schneidmaterialien bei der Bearbeitung von Gesteinen, Kohle und Salzen im Bergbau nahegelegt. Jedoch waren recht erhebliche Schwierigkeiten, die nicht im Material selbst lagen, zu überwinden, bevor die heutigen modernen Hartmetalle eine umfassende Verwendung auch auf diesen Gebieten der Bearbeitungstechnik fanden.

Bereits die ersten auf der Wolframcarbidbasis aufgebauten Schneidmaterialien, wie der Volomit und der Thoran, wurden für bergbauliche Arbeiten oder für Tiefbohrungen benutzt[1]). Mit der Einführung der Sinterhartmetalle vom Widiatypus ergaben sich weitere Möglichkeiten der Anwendung, da diese Hartmetalle gegenüber den reinen geschmolzenen WC-Produkten, wie dem Volomit und Thoran, eine höhere Festigkeit besitzen[1])[2]).

a) Drehbohrarbeit.

Die Hartmetalle werden im Kohle- und Kalibergbau besonders zur Drehbohrarbeit, bei der das Werkzeug mehr brechend als schabend oder schneidend arbeitet, verwendet. Mittlerweile sind über die Eignung der Widiahartmetalle im Bergbau bei der Drehbohrbearbeitung von Kohle, Kali, Hartsalz, Tonschiefer und anderen Gesteinenreiche Erfahrungen sowohl von amerikanischer[3]) als auch deutscher Seite gesammelt worden. Für die wirtschaftliche Anwendung des drehenden Bohrens ist nicht nur das Schneidenmaterial, sondern auch die Form der Schneide von wesentlicher Bedeutung.

Fig. 91. Bohrer mit Elmowidiaschneide für Kohlebohrungen.

Für das Bohren von Steinkohle hat sich ganz allmählich eine Zweiflügelschneide mit zwei mehr oder weniger gebogenen Bohrfingern als zweckmäßig herausgebildet. Bisweilen werden auch für sehr harte Kohlen Schneiden mit drei Bohrspitzen gebraucht, deren mittelste im allgemeinen höher oder exzentrisch angeordnet ist. Durch diese Schneidenform wirkt das Werkzeug eher brechend als schabend und schneidend, was die Wirtschaftlichkeit der Bohrarbeit erhöht und bei der Bearbeitung von Kohle unbedenklich anwendbar ist, da es sich bei ihr nur in den seltensten Fällen um ein dichtes und homogenes Gefüge handelt.

[1]) J. Mencke, Glückauf **15**, 337 [1932].
[2]) O. Müller, H. Wohlbier, Kruppsche Monatshefte **13**, 89 [1932].
[3]) Iron Age **123**, 1349 [1929].

In Fig. 91 ist ein Bohrer mit Elmowidiaschneiden für Kohlebohrungen, in Fig. 92 ein solcher der Firma Friedrich Krupp A.-G. für Kalibohrungen gezeigt.

Die Form dieser Bohrwerkzeuge gewährleistet, im besonderen durch die in der Schneidenmitte befindliche Kerbe, einen sicheren und raschen Abtransport des Bohrkleins in die Windungen der Bohrstange. Die Befestigung der Schneiden mit der Bohrstange erfolgt entweder mit einem zylindrischen Ansatz des Schneidenträgers und mittels Haltefeder oder mit flachkonischem Trägeransatz und Splint.

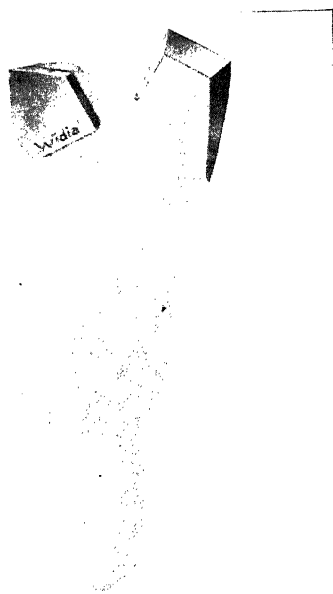



Fig. 92. Widiabohrer für Kali.

Neuerdings sind von der Friedrich Krupp A.-G. neue Schneidenformen entwickelt worden[1]), die von den bisher bekannten Drehbohreinsatzschneiden in mancher Beziehung abweichen. Bei dieser Form des Werkzeuges, das gleichfalls zwei Schneidenspitzen besitzt, liegt die eine Schneide am Schneidenrand, während die andere zwar in derselben Schneidenebene, aber exzentrisch angebracht ist und höher als die erste steht.

Gegenüber dem drehenden Bohren in der Kohle und mittelfesten Nebengesteinen, wie Tonschiefer, kann beim Bohren in festem Gestein, wie Sandstein, die Arbeitsweise der Widiaschneiden nicht übermäßig brechend erfolgen, da das Hartmetall gegen Stöße empfindlich ist. Außerdem zeigen die Brechspitzen einen größeren Verschleiß, so daß es zweckmäßiger sein wird, mit einer längeren Schneide zu arbeiten[2]).

[1]) O. Müller, H. Wohlbier, Kruppsche Monatshefte **13**, 89 [1932].
[2]) Schüller, Kohle u. Erz **27**, 523 [1930].

Leistungsergebnisse über das Bohren mit Drehbohrschneiden aus Hartmetall sind von verschiedenen Seiten mitgeteilt. So gibt Fehse[1]) an, daß die Leistungen der Widiaelmoschneiden je nach der Gesteinshärte das 10—20fache der Leistungen der früheren Schneiden aus Schnellstahl betrugen. Paßmann[2]) teilt mit, daß in einem Hartsalz bis zum erstmaligen Stumpfwerden mit 6 Hartmetallschneiden 2200 Lochmeter oder 365 Lochmeter je Schneide gebohrt werden konnten. Demgegenüber entfielen auf 4 andere Schneidenfabrikate aus Schnellstahl nur je 4—7 Lochmeter pro Schneide. In einem zweiten Fall, wo Hartsalz mit wechselnden sehr harten Einlagerungen (Kieserit, Anhydrit, Salzton und Langbeinit) gebohrt wurde, entfielen auf eine Elmohartmetallschneide bis zum ersten Stumpfwerden 40—50 Lochmeter, während zweiflügelige Schnellstahlschneiden nur rund 2—3 Lochmeter durchhielten. In einer Firste mit anhydritischen Sylviniten wurden im regelrechten Bohrbetrieb bis zum 1. Auswechseln mit einer Elmoschneide 100—150 Lochmeter hergestellt, während auf eine Schnellstahlschneide nur etwa 6 Lochmeter entfielen. Ferner ergaben Dauerversuche in einem Vorrichtungsbetrieb mit sehr hartem, stark anhydritischem Salz 20—35 Lochmeter für die Elmoschneide, wogegen mit Schnellstahl nur 2.5 Lochmeter pro Schneide erzielt wurden. Im reinsten Anhydrit schließlich hatte eine Elmoschneide bis zum ersten Auswechseln eine Leistung von 2.5—3 Lochmeter, während unter gleichen Verhältnissen auf eine Schnellstahlschneide nur 10—20 cm kamen. Aus den Paßmannschen Versuchen ergibt sich somit ein Verhältnis der Lebensdauer der Elmoschneiden der S. S. W. gegenüber anderen Schneidenarten aus Schnellstahl von 50 : 1 bzw. 10 : 1 bei der Drehbohrarbeit in Salzen.

b) Schrämmarbeit.

Eine weitere Anwendung haben die modernen Hartmetalle, wie das Widia, im Bergbau bei dem sog. Schrämmen in Kohle, neuerdings aber auch im Erzbergbau erfahren[3]). Früher benutzte man hierfür im wesentlichen hochlegierte Chrom-Wolfram-Stähle mit einem Wolframgehalt von meist 6%. Diese Stähle zeigten neben ihrer verhältnismäßig geringen Verschleißfestigkeit vor allem den Nachteil, daß die Stahlmeissel nach dem Stumpfwerden, Aufschmieden und Härten gegen Stoß- und Schlagbeanspruchung empfindlicher wurden.

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

[2]) Paßmann, Kali, Heft 8 [1930].

[3]) J. Mencke, Glückauf **15**, 337 [1932].

Die Hartmetalle sind dagegen naturhart, d. h. sie können durch keinerlei Wärmebehandlung beeinflußt werden. Außerdem hat man es in der Hand, das Hartmetall durch geeignete Formgebung und Anbringung vor Beschädigung zu schützen und die Schlag- und Biegebeanspruchung dadurch in ihrer schädlichen Wirkung zu beseitigen, daß man den Schaft oder Halter aus einem sehr zähen und festen Stahl fertigt. Besonders bewährt hat sich ein lufthärtender Chrom-Nickel-Wolframstahl mit einer Festigkeit von 150 kg/mm². Dieses Schaftmaterial bedingt es, daß zur Lötung eine Bronze von einem Schmelzpunkt von 850° C Verwendung findet, um die Härtetemperatur für den Schaft und die Temperatur für das Einlöten des Widias miteinander in Übereinstimmung zu bringen.

Man unterscheidet bei den Widiaschrämmeisseln die Widia-Kettenmeissel und die Widiastangenpicken. Bei den Widiakettenmeisseln[1]) wird ein Widiastift von nicht zu kleinem Durchmesser (zweckmäßig ist ein solcher von etwa 10 mm) in das Schaftmaterial so eingelötet, daß er an den unteren Flächen von diesem umhüllt ist. Auf diese Weise erreicht man einen festen Sitz des Widiastiftes und vermeidet ein Herausdrücken desselben durch seitliche Beanspruchung. Der Meissel ist leicht gekröpft, d. h. um etwa 5° nach außen gebogen[2]).

Bei den Widiastangenpicken findet ein Rundstift Verwendung. Die Befestigung der Stangenpicke erfolgt in der Weise, daß der Pickenschaft in eine Bohrung der Schrämmstange getrieben wird[2]).

Über die Leistungen und die Schnitthaltigkeit der Schrämmeissel sind von Mencke[1]) eingehende Untersuchungen im Vergleich zu Stahlmeisseln mit 6% W und zu Stellitwerkzeugen durchgeführt worden. Im Durchschnitt aus zahlreichen Versuchen wurde der Stahlmeissel nach 22.3 m Schramstumpf, der Stellitmeissel nach 68 m und der Widiameissel erst nach 270 m bei der Bearbeitung sehr harter hangender Gasflammkohle, die Einlagerungen von Toneisenstein oder Schwefelkies aufwies. Bis zum völligen Verschleiß eines Satzes von 24 Meisseln konnten mit Stahlmeisseln 756 m², mit den Stellitmeisseln 1423 m² und mit den Widiameisseln 7916 m² geschrämmt werden. Die Summe der Anschaffungs- und Aufarbeitungskosten je 100 m² belief sich für Wolframstahl auf 5.36, für Stellit auf 7.47 und für Widia auf 3.40 RM. Ein wesentlicher Unterschied in der Körnung des Schrämmkleins konnte bei den verschiedenen Meisselsorten nicht

[1]) J. Mencke, Glückauf **15**, 337 [1932].
[2]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt über Widia vom 1. Oktober 1932.

festgestellt werden. Mit Widiameisseln kann zudem, was ein weiterer Vorteil ist, eine größere Verhiebgeschwindigkeit durch Benutzung größerer Vorschübe erreicht werden.

c) Gesteinsbohrkronen.

Zum Bohren in hartem Gestein finden gleichfalls in steigendem Maße Hartmetalle als Besatz der Gesteinsbohrkronen Verwendung. Auch hier sind in längeren Versuchen eine Anzahl der geeignetsten Werkzeuge entwickelt worden[1]). Bei den von der Friedrich Krupp A.-G. herausgebrachten Gesteinsbohrkronen wird meist eine besonders harte Widiasorte, das Widia E, verwendet (vgl. Fig. 93).

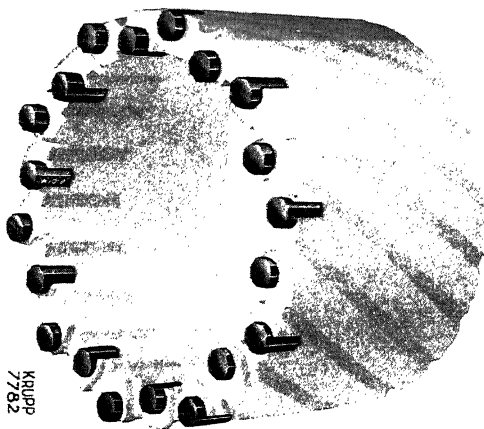



Fig. 93. Gesteinsbohrkrone mit Widia besetzt.

Durch die Einführung der Hartmetalle im Bergbau ist somit, gegenüber den bisher bekannten Schneidwerkzeugen eine wesentlich erhöhte Leistung, die bis zum 50-fachen ansteigt, erzielt worden. Eine volle Ausnutzung der modernen Fördermittel im Bergbau ist überhaupt erst durch die Verwendung von Hartmetallwerkzeugen möglich geworden[2]).

[1]) Fr. Krupp A.-G., Prospekt über Widia vom 1. Oktober 1932.

[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

Neuerdings werden auch bergbauliche Werkzeuge für Tiefbohr- und ähnliche Zwecke durch Aufschweißen oder Einschweißen auf eine zähe Unterlage hergestellt[1]). Die aufgeschmolzenen Legierungen sollen sich durch eine hohe Verschleißfestigkeit auszeichnen. Von der Friedrich Krupp A.-G. werden die Aufschweißlegierungen Carbon und Resistit sowie das Einschweißmittel Diaweld hergestellt.

Die Aufschweißlegierung Carbon ist ein pulverförmiges reines Wolframcarbid bestimmter Korngröße, das durch Aufschweißen mittels elektrischen Kohlelichtbogens in einer flüssig werdenden Stahlunterlage gelöst wird. Durch mehrfache Wiederholung des Aufschweißens kann man es erreichen, daß die oberste Lage fast vollkommen eisenfrei und daher sehr hart ist.

Bei der Aufschweißlegierung Resistit, die eine Zusammenstellung von Wolframcarbiden in einem Rohr aus Spezialstahl ist, kann das Aufbringen sowohl durch elektrische Schweißung im Lichtbogen als auch durch Verwendung einer Acetylensauerstofflamme erfolgen.

Bei dem Einschweißmittel Diaweld wird die Oberfläche eines Tiefbohrwerkzeuges mit Bruchstücken aus Widia besetzt. Das Diaweld, das einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt hat, ist eine Zusammenstellung von besonders feinkörnigen Carbiden in einem Spezialstahlrohr. Das Einschweißen der Widiastücke mit Diaweld wird mit der autogenen Flamme so durchgeführt, daß über die eingesetzten Widiastücke eine gleichmäßig glatte Schicht hinweggeschmolzen wird.

Schließlich wird auch noch das Hartmetall Percit für Tiefbohrzwecke benutzt. Das Percit ist eine Sonderlegierung sehr harter Metallcarbide, deren Härte höher ist als die des Diawelds. Es kann sowohl als Einschweißmaterial für Widiabruchstücke als auch für sich allein verwendet werden, wobei das Auftragen mit der Gasschmelzflamme oder im elektrischen Lichtbogen erfolgt.

10. Die Anwendung von Hartmetallen im Installationsgewerbe.

Die besondere und schwierige Lage des Installationsgewerbes macht es notwendig, daß auch dieser einen wesentlichen Teil der

[1]) Prospekt „Kruppsche Sonderlegierungen für Tiefbohrwerke" 1932. 9 Seiten.

Kleinindustrie und des Handwerks bildende Erwerbszweig sich technisch bedeutsame Fortschritte und Neuerungen nutzbar macht. Der Installateur muß also darauf bedacht sein, durch zweckentsprechende Anwendung der neuzeitlichen Hilfsmittel der Bearbeitungstechnik seine Arbeiten wirtschaftlich zu gestalten, was er durch die richtige Wahl geeigneter Werkzeuge und durch die Verwendung eines Hochleistungsschneidmaterials erreichen kann. Mit Hartmetall bestückte Spezialwerkzeuge haben sich im Installationsgewerbe ganz hervorragend wegen ihrer hohen Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß bewährt. Auch die härtesten Materialien sind mit ihnen ohne Schwierigkeiten und außerordentlich wirtschaftlich bearbeitbar.

Die am häufigsten bei der Installation auszuführende Arbeit ist das Durchbohren von Gesteinen. Weniger oft kommen andere Bearbeitungsverfahren in Betracht. Für Elektro-, Gas- und Wasserinstallateure sind Bohrer mit eingesetzten Hartmetallschneiden, die in mannigfacher Gestaltung und Ausführung hergestellt werden, ein unentbehrliches Werkzeug geworden[1]). So benutzt man Spiralbohrer mit aufgelöteten Widiaplättchen als Bohrer für Dübellöcher, zum Durchbohren von Wänden, Decken und Wandplatten für Rohrverlegungsarbeiten, ferner zum Bohren von Löchern in Schalttafeln aus Marmor oder Schiefer, sowie anderen Isolierstoffen. Fernsprech- und Telegrapheninstallateure verwenden sie zu dem gleichen Zweck beim Durchbohren von Mauerwerk. Ferner sind Widiabohrer, deren Spitzenwinkel ganz allgemein bei der Bearbeitung der in Frage kommenden Materialien 90° betragen soll, mit Erfolg zur Anbringung von Schildern, Glasplatten, Hähnen, Schaltern und dergl. benutzt worden. Sie finden weiterhin von Dekorateuren Verwendung beim Aufhängen von Dekorationen, im Baugewerbe von Bauschreinern und Bauschlossern (Terrazzo, Travertin, Ziegelstein, Beton), in Ofenfabriken zum Bohren von Marmorplatten, feuerfesten Steinen und dergl., in keramischen Werken zum Bohren von Tonwaren und Zementröhren usw.

Während man früher mühsam mit dem Stemmeisen Löcher im Mauerwerk schlagen mußte, wobei neben starkem Geräusch und Schmutz auch infolge Steinsplitter eine gewisse Gefährdung für den Arbeiter vorlag, arbeitet man mit Hartmetallbohrern heute wesentlich besser und wirtschaftlicher. Dabei entstehen im Gegensatz zu der früheren Arbeitsweise glatte und kreisrunde Löcher ohne Beschädi-

[1]) —. Licht u. Lampe **21**, 105 [1932].

gung der Nachbarstellen. Die Löcher brauchen also nicht mehr, weil sie meist zu groß ausfallen, beigeputzt zu werden.

Beim Schlagen einer Ziegelmauer von 550 mm Stärke mit dem Stemmeisen von Hand waren ein bis zwei Stunden erforderlich, während mit Widiabohrern hierzu nur eine Zeit von 5 Minuten benötigt wurde und die gebohrten Löcher absolut sauber und einwandfrei ausfielen.

Um Löcher größeren Durchmessers herzustellen, empfiehlt es sich, zunächst mit einem Bohrer kleineren Durchmessers vorzubohren und dann das Loch mit einem größeren Bohrer aufzubohren.

Besonders augenfällig sind die Leistungen der Widiabohrer an Wandplatten und Kacheln, an denen einwandfreie Löcher früher nur mit den größten Schwierigkeiten herstellbar waren. Bei Verwendung von Widiabohrern vermeidet man beim Bohren der Löcher in Kacheln und Verblendsteinen das Zerplatzen derselben, das Abspringen der Glasur und das Ausbrechen der Bohrstellen. Zur Herstellung von 480 Löchern von 10 mm Durchmesser und 60 mm Tiefe in Kacheln war bei einem Bau ursprünglich eine Arbeitszeit von etwa 40 Stunden vorgesehen worden. Mit Widiabohrern konnte diese Arbeit in 4 Stunden bewältigt werden.

Das hier beschriebene Anwendungsgebiet der Hartmetallwerkzeuge ermöglicht auch ihre Verwendung in kleinsten Betrieben und im Haushalt, wodurch sich der große technische Fortschritt, der die Einführung der Hartmetalle bedeutet, auch für die Allgemeinheit nutzbringend auswirken kann.

11. Allgemeine Anwendung der Hartmetalle.

Neben der universellen Anwendung der Hartmetalle als Schneidwerkzeug zur spanabhebenden Verformung haben die Hartmetalle auch in vielen anderen Fällen, die nicht der Bearbeitung von Werkstoffen dienen, eine praktische Bedeutung erlangt.

Ein wesentlicher Teil der hier zu behandelnden Anwendungen beruht auf dem hohen Abnutzungswiderstand der Hartmetalle, der etwa das 40fache von dem der härtesten Schnellstähle beträgt[1]. Daneben sind weitere Verwendungsmöglichkeiten durch bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften der Hartmetalle bedingt.

[1]) O. Nieberding, Dissert. Techn. Hochschule, Braunschweig 1930.

a) Meßwerkzeuge.

In der Massenfertigung werden mit einem Werkzeug so zahlreiche Messungen vorgenommen, daß wohl oder übel mit der Zeit ein Verschleiß der Meßflächen eintreten muß. In gut geleiteten Betrieben pflegt man daher in regelmäßigen Abständen eine Revision vorzunehmen, um eine Abnutzung der Meßwerkzeuge beizeiten festzustellen und das schadhafte Stück auszuwechseln, ehe durch seinen weiteren Gebrauch fehlerhafte Messungen zustande kommen können[1]).

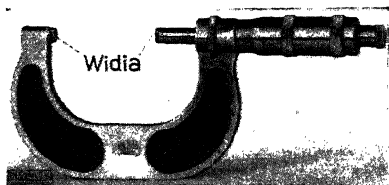



Fig. 94. Feinmeßschraube mit Widiameßflächen.

Man ist dazu übergegangen, Hartmetallmeßflächen in allen Fällen zu verwenden, wo eine übergroße Abnutzungsgefahr vorliegt. Dabei werden erhebliche Ersparnisse in der Haltung des Lehrenparkes ermöglicht[1]).

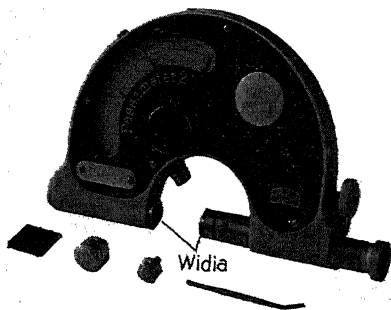



Fig. 95. Zeißpassameter mit Widiameßflächen

Bei stark beanspruchten Rachenlehren stellt man nur die „Gutseitemeßbacken" aus Hartmetall her, während auf der Ausschußseite kein Hartmetall benutzt zu werden braucht, da hier keine wesentliche Reibung oder Abnutzung entsteht. Ebenso werden Feinmeßschraubenlehren mit Hartmetallauflage hergestellt (vgl. Fig. 94), und zwar sind die verwendeten Plättchen etwa 1—2 mm stark. Derartige Schraubenlehren finden vor allem in der Drahtzieherei weitgehende Anwendung. Auch die Zeiß-Paßmeter werden mit Hartmetallmeßflächen ausgestattet (Fig. 95).

Meßflächen aus Widia können eben oder rund geschliffen und auf Hochglanz poliert werden.

Die Einführung der Meßwerkzeuge in den Meßwerkzeugbau hat überhaupt erst die Möglichkeit geschaffen, eine große Anzahl von

---

1) Loewe Notizen **17**, 146 [1932].

Messungen mit einem befriedigenden Ergebnis auszuführen, die früher nur mit erheblichen Schwierigkeiten und bedenklicher Unsicherheit möglich waren, so z. B. Messung an einem laufenden Band oder Drahtmaterial. Es werden heute für die Kontaktstellen derartiger Meßwerkzeuge Kugeln aus Widia benutzt. Die Kugeln kommen in poliertem Zustand zur Anwendung; ihre Herstellung ist bei dem heutigen Stande der Technik mit großer Genauigkeit und Güte möglich[1]).

Es kann als sicher gelten, daß nach den bisher im Meßwerkzeugbau mit den Hartmetallen gemachten Erfahrungen ihre Verwendung sich auf diesem Gebiet sehr bald ausdehnen wird. Im besonderen wird sich das Hartmetall dort Geltung verschaffen können, wo man bisher für die unveränderliche Genauigkeit der Meßflächen auf den Einbau von Saphir oder Diamant angewiesen war. Die letzte Schwierigkeit, die einer Anwendung der Hartmetalle für diesen Zweck entgegenstand, das optisch plane Polieren von Hartmetallen, kann heute als überwunden gelten. Aber schon heute sind die Hartmetall-Werkzeuge, die Lehren oder sonstigen Meßgeräte, von entscheidender Bedeutung für den Austauschbau geworden.

b) Elektroden zum Punktschweißen.

Bekanntlich werden bei der Punktschweißung der üblichen Werkstoffe meist Elektroden aus Kupfer verwendet, da Kupfer infolge seiner außerordentlichen guten elektrischen Leitfähigkeit den Stromdurchgang zwischen den Elektroden erleichtert. Mit Elektroden aus Kupfer ergaben sich jedoch bei der Punktschweißung von selbst aus Kupfer bestehenden Werkstücken erhebliche Schwierigkeiten, weil die große Wärmeableitung des Kupfers eine verhältnismäßig hohe Erhitzung der Kupferelektroden erfordert. Diese kommen sehr bald, mitunter schon beim ersten Schweißen, zum Schmelzen. Man hat daher versucht, zur Vermeidung dieses Übelstandes Elektroden aus hochschmelzenden Metallen, wie Wolfram und Molybdän, oder auch eine Wolfram-Kupferlegierung, wie Elkonit, zu verwenden. Jedoch haben sich auch derartige Elektroden bei der elektrischen Punktschweißung von Kupferdrähten nicht bewährt, da sie infolge einer geringen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation an den Kontaktstellen sehr leicht verkrusteten und unbrauchbar wurden.

Es ist festgestellt worden[2]), daß sich Hartmetall, im besonderen das Widia, für diesen Zweck erfolgreich anwenden läßt.

[1]) Loewe Notizen **17**, Heft 1 u. 2 [1932].

[2]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

Die Elektroden werden dabei mit Wasser gekühlt. Ihre Kuppe ist abgeplattet und wird beim Schweißvorgang mittels Öl oder auch mit Boraxpulver bestäubt, um ein Anhaften der Elektroden an dem zu schweißenden Werkstoff zu verhindern.

Die Schweißverbindungen sind bei Verwendung von Hartmetall sehr fest.

c) Weitere Anwendungen.

α) Drehbankspitzen.

Drehbankspitzen werden bekanntlich besonders stark auf Abnutzung beansprucht, wenn die Umlaufgeschwindigkeit der Maschinen, wie das bei den heutigen modernen Hartmetallhochleistungsmaschinen der Fall ist, sehr groß ist. Es hat sich gezeigt, daß sich in diesem Fall Drehbankspitzen mit eingelöteten Widiaeinsätzen gut eignen. Auch werden Körnerspitzen mit eingelöteten runden Widiastücken an Schleifmaschinen für kleinere, rasch umlaufende Wellen mit Erfolg verwendet[1]).

β) Kugeln aus Hartmetall.

Kugeln aus Hartmetall können zweckmäßig da verwendet werden, wo man beim Mahlprozeß ein Vermischen des Kugelmaterials mit dem Mahlgut vermeiden will, also besonders dann, wenn es sich um ein längeres Mahlen sehr harter Pulver handelt, die man in möglichst reinem Zustand zu erhalten wünscht. Widiakugeln weisen gegenüber Achatkugeln oder dergl. eine wesentlich größere Verschleißfestigkeit auf; sie können in jeder beliebigen Größe angefertigt werden.

Widiakugeln sind weiterhin als Ersatz für Kugeln aus gehärtetem Schnellstahl bei der Prüfung der Härte nach Brinell verwendet worden. Im besonderen dann, wenn es sich um die Prüfung harter Werkstücke, bei denen man auf die Benutzung eines Diamanten angewiesen ist, handelt, dürften Widiakugeln mit Erfolg Anwendung finden, wobei auch die Messung bis zu Temperaturen von 600° ohne wesentliche Abnutzung des Hartmetalles möglich sein dürfte. Die Verwendung des Hartmetalles als Brinellkugel setzt naturgemäß voraus, daß sie mit sehr geringen Toleranzen und mit polierter Oberfläche in einwandfreier Weise herzustellen sind. Diese Schwierigkeit, die lange einer Verwendung der Hartmetalle für diese Zwecke entgegenstand, scheint weitgehend behoben zu sein.

Auch zum Zerkleinern harter Werkstoffe haben sich Hartmetallgegenstände als recht brauchbar erwiesen. So werden z. B. Reibschalen, Mörser und die dazu gehörigen Pistills aus Hartmetall ver-

[1]) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161 [1931].

fertigt. Untersuchungen über die Eignung von Hartmetallen für diesen Zweck sind von v. Wartenberg und seinen Schülern[1]) durchgeführt worden. Es wurde festgestellt, daß selbst bei längerem Reiben die Schalen und Mörser fast nicht abgenutzt werden, so daß eine Verunreinigung des zu reibenden Gutes kaum eintritt.

Ferner findet Hartmetall als Einlage bei Schneidwerkzeugen für harte Drähte, im besonderen aus Wolfram und Molybdän (Drahtzangen) und als Einsatz für Glasmesser Verwendung.

γ) Sandstrahl- oder Spritzdüsen.

Ganz besonders auf Verschleiß beansprucht werden Sandstrahldüsen. Düsen aus normalem Temperguß werden hier bereits in drei Stunden völlig zerstört. Durch den sehr frühzeitig beginnenden Verschleiß wird natürlich auch die Stärke des Strahles und damit die gewünschte Wirkung herabgesetzt. Die Hartmetalldüsen werden meist aus in der Formgebung liegenden Gründen geteilt hergestellt. Sie sollen nach Fehse im Durchschnitt eine Lebensdauer von 1600 Stunden besitzen.

δ) Führungs- und Leitrollen.

Hartmetalle werden ferner als Auskleidung von Führungs- und Leitrollen sowie Führungsplatten und ähnliches benutzt. Wie auch hier die wirtschaftliche Ausnutzung des Hartmetalles möglich ist, mögen die folgenden Beispiele zeigen.

In der Kabeltechnik besteht die erste Isolationsschicht bestimmter Kupferdrähte aus Papier. Um diese Papierschicht zu glätten, läuft der Draht mit großer Geschwindigkeit durch eine Düse. Die früher verwendeten Stahldüsen ließen nur 3—4 km Draht bis zur Auswechslung hindurch. Durch Hartmetalldüsen dagegen konnten bis zu 80 km hindurchlaufen, ohne daß ihre Maßhaltigkeit irgendwie gelitten hätte.

Ein anderes lehrreiches Beispiel liegt in einem Fall vor, wo Isolierrohre für Installationszwecke auf Maschinen mit selbsttätiger Falzvorrichtung für den Metallüberzug hergestellt werden mußten. Bei Verwendung von Widiahartmetall für diese Falzvorrichtung war ein Nachschleifen derselben in $1\frac{1}{2}$ Jahren bei sorgfältigster Kontrolle an den Einführungsstellen nicht erforderlich. Dagegen mußten die früher verwendeten, aus glashart gehärtetem Stahl hergestellten Backen dauernd nachgeschliffen und ständig ausgewechselt werden.

[1]) H. v. Wartenberg, B. Strzelzyk, G. Borris, Chem. Fabr. 1, 617 [1928].

Schlußwort.

In den voranstehenden Kapiteln wurde ausführlich die technische Verwendung der hochschmelzenden Hartstoffe besprochen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Hauptanwendungsgebiet dieser Körperklasse in den Hartmetallen liegt. Die Verwendung als Strahler, Ofenmaterial, Schleifmittel und auch Elektroden oder Kontaktmaterial wird immer eine begrenzte sein. Dagegen stehen wir bei der Verwendung der Hartmetalle derzeit auf einer Entwicklungsstufe, die noch ungeahnte Möglichkeiten bietet. Wieweit diese Möglichkeiten, die zum Teil erst in der Zukunft liegen, in den letzten Jahren erkannt worden sind, zeigt gerade die in den letzten Jahren anschwellende Flut von Patentanmeldungen der interessierten Kreise. Auch in kleineren Ländern, in denen die nach dem Internationalen Unionsgesetz vorgesehene einjährige Prioritätsfrist der ersten grundlegenden Hartmetallpatente ohne Anmeldung derselben verstrichen ist, werden neuerdings gleichfalls Hartmetallpatente angemeldet. Es ist lehrreich und nicht nur vom technischen, sondern auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus interessant, die Entwicklung der Hartmetalle in der Patentliteratur zu verfolgen, wobei beim Studium der Patentlage vielleicht noch nicht einmal so sehr die erteilten, sondern die angemeldeten Patente und der Weg, den Neuanmeldungen bis zur Erteilung durchlaufen, von Interesse ist[1]).

Wieweit die derzeit hergestellten und vertriebenen Hartmetalle wie das Widia, Titanit, Stellram, Cutanit, Sintram, Ramet, Carboloy, um die wichtigsten Sinterhartmetalle zu nennen, einander gleichwertig sind, oder das eine oder andere für den einen oder anderen speziellen Werkstoff eine besondere Leistung aufweist, kann erst eine jahrelange Verwendung dieser einzelnen Hartmetalle in der Zerspanungstechnik klären. Ein einziges universelles Hartmetall, das für alle Werkstoffe eine gleich gute überragende Leistung hat, gibt es anscheinend noch nicht. Dem wird ja auch dadurch von Erzeugerkreisen Rechnung getragen, daß zum Teil verschiedene

[1]) K. Becker, Metallwirtschaft. Februar 1933.

Sorten von Hartmetall in den Handel gebracht werden, so die bekannten Widiasorten N, H, X, die neuerdings in der Schweiz hergestellten beiden Stellramsorten I und II, u. a.

Aber nicht nur rein zerspanungstechnische und patentpolitische Gesichtspunkte spielen bei der Erzeugung von Hartmetallen eine Rolle, sondern auch wirtschaftspolitische. Der Preis für die Rohstoffe der Hartmetalle kann in sehr weiten Grenzen schwanken. Während das am häufigsten als Basis benutzte Wolframcarbid, Titancarbid, Molybdäncarbid relativ billig ist und zu einem Preis von 30—70 RM pro Kilogramm hergestellt werden kann, ist z. B. das dem Ramet als Basis zugrundeliegende Tantalcarbid etwa 5- bis 10mal so teuer. Es ist deshalb ohne weiteres ersichtlich, daß für die Konkurrenzfähigkeit der Hartmetalle auch dieser Punkt eine gewisse, wenn auch nicht ausschlaggebende Rolle spielt.

Wie mehrfach erwähnt, stehen wir auf der Stufe einer noch lange nicht abgeschlossenen Entwicklung. Wenngleich die Entwicklung augenblicklich in ein etwas ruhigeres Stadium getreten ist, so wird die Zusammenarbeit des Chemikers, Physikers, Zerspanungstechnikers, Maschinenbauers und, last not least, Patentfachmannes noch manche Überraschung bringen.

Anhang.

Durchschnittliche Zerspanungsbedingungen für das Bearbeiten der einzelnen Werkstoffe mit Widia oder Sinterhartmetallen ähnlicher Leistung[1]).

[1]) Z. B : Carboloy, Stellram u. a. Für welche Werkstoffe diese Sinterhartmetalle, bzw. ihre einzelnen Sorten eine besondere Leistung aufweisen, geht aus den Prospekten der einzelnen Erzeugerfirmen hervor.

Durchschnittliche Zerspanungs-

Material	W[illegible]	Schnittgeschwindigkeit m/min	Vorschub mm	Spantiefe mm
Gußeisen, Grauguß				
Grauguß (200 Brinell)	Γ	50—120	0.2—4	1—30
Grauguß (400 Brinell)	Ⱶ	40—80	0.2—3	1—25
Kollektornaben	Γ	60—100	0.2—2	1—20
Stahlguß, Hartguß				
Si-Eisenguß (16% Si)	Ⱶ	20—40	0.2—2	1—10
Stahlguß mit sandiger Kruste, F = 100	>	12—35	0.2—2.5	1—30
Kokillenguß, sehr hart, 75—90 Shore	Ⱶ	4—40	2—8	3—6
Hartguß	Ⱶ	10—30	0.2—2	1—10
Stähle (SM-Stahl)				
36/11	>	100—300	0.2—3	1—30
50/11	>	80—220	0.2—3	1—30
60/11	>	60—180	0.2—2.5	1—30
75/11	>	40—100	0.2—2.5	1—25
85/11	>	30—80	0.2—2	1—25
Legierte Stähle				
F = 85 Cr—Ni	ϰ	30—80	0.2—2	1—25
F = 110 Cr—Ni	ϰ	25—65	0.2—2	1—25
F = 140 Cr—Ni	ϰ	20—40	0.2—2	1—25
Werkzeugstahl, F = 180	ϰ	10—25	0.2—	0.2—10
Mn-Hartstahl (12%)	ϰ	8—30	0.2—	0.5—10
Nichtrostende Stähle	ϰ	30—80	0.2—	1—10
V_2A	ϰ	25—50	0.2—	1—10
Leichtmetalle und Kupferlegierungen				
Kollektorkupfer	Ꞑ	200—400	0.2—1	0.2—10
Cu-Glimmer	Ꞑ	100—150	0.2—1	0.2—3
Bronze, Messing	Ꞑ	250—500	0.2—2.5	0.5—30
P-Bronze	Ꞑ	150—250	0.2—2.5	0.5—25
Aluminium	Ꞑ	800—1300	0.2—4	1—30
Silumin	Ꞑ	200—250	0.2—3	1—25
Rotguß	Ꞑ	200—250	0.2—3	1—20
Alusil	Ꞑ	30—100	0.2—2	1—10

bedingungen für das Drehen.

Schruppen			Schlichten			Winkel des Werkzeugs [1]		
Schnitt-geschwindigkeit m/min	Vorschub mm	Spantiefe mm	Schnitt-geschwindigkeit m/min	Vorschub mm	Spantiefe mm	α	β	γ
75—100	1—2	5—10	80—120	0.2	1	4	74	12
40—75	1—2	5—10	50—80	0.2	1	4	78	8
60—80	1—2	5—10	80—100	0.2	1	4	76	10
20	1—2	5—10	40	0.2	1	4	83	4
20	1	5—10	30	0.2	1	4	78	8
4—6	2—3	3—10	4—9	4—8	1	4	81	5
10	1—2	3—10	25	0.2	1	3	84	3
150	1—2	5—10	300	0.2	1	5	65	20
120	1—2	5—10	220	0.2	1	5	65	20
100	1—2	5—10	180	0.2	1	4	70	16
60	1—2	5—10	100	0.2	1	4	70	16
45	1—2	5—10	80	0.2	1	4	75	11
40	1—2	5—10	75	0.2	1	4	72	14
30	1—2	5—10	60	0.2	1	4	72	14
25	1—2	5—10	35	0.2	1	4	72	14
12—13	0.5	5—10	20—25	0.2	0.5	4	76	10
12	0.3—0.5	3—10	20—25	0.2	1	4	78	8
40—50	1	4—8	60—80	0.2	1	4	74	12
35	1	1—10	50	0.2	1	4	75	11
250	1	5	350	0.2	0.2	12—25	50—55	28—20
100	1	3	150	0.2	0.2	6	68	16
300	1	5—10	300—500	0.2	1	6	68	16
150	1	5—10	200—250	0.2	1	6	68	16
1000	1	5—10	1200	0.2	1	8	50—55	32—27
200	1	5—10	400	0.2	1	8	55	27
200	1	5—10	350	0.2	1	5	68	17
30—50	1	5—10	80—100	0.2	1	5	72	13

[1]) α = Freiwinkel, β = Keilwinkel, γ = Spanwinkel. (Vgl. Fig. 67, S. 169.)

Durchschnittliche Zerspanungs-
(Fort-

Material	Widiasorte	Schnittgeschwindigkeit m/min	Vorschub mm	Spantiefe mm
Isolierstoffe				
Gummifreie Isolierpreßmassen, Novotext, Pertinax, Ebonit, Hartpapier, Stabilit usw.	N	100—400	0.3—1	0.5—30
Hartgummi	N	80—150	0.3—1	0.5—30
Elektrodenkohle	N	300—500	1—3	1—30
Marmor	H	30—40	0.3—1	0.2—3
Araltuffstein	N	300—600	1—4	1—30
Glas, Porzellan				
Granit	H	8—10	0.3	0.5—5
Porzellan	H	10—25	0.1	0.5—3
Glas	H	40—100	0.1—1	0.1—5

Durchschnittliche Zerspanungs-

Material	Widiasorte
Grauguß (200 Brinell)	N
Grauguß (400 Brinell)	H
Stahlguß	H
SM-Stahl 60/11	N
Cr-Ni-Stahl (F = 140)	H
Bronze	N
Neusilber	N
Novotext	N
Glas	H

bedingungen für das Drehen.
setzung).

Schruppen			Schlichten			Winkel des Werkzeuges		
Schnittgeschwindigkeit m/min	Vorschub mm	Spantiefe mm	Schnittgeschwindigkeit m/min	Vorschub mm	Spantiefe mm	α	δ	γ
100—200	0.3—0.5	1—6	200—400	0.3—0.5	0.5—1	13	50	27
80—100	0.3—0.5	1—6	120—150	0.3—0.5	0.5—1	13	50	27
400	1	5—10	500	0.5	1	10	55	25
30—40	0.5	1—3	30—40	0.3	0.5	5	75	10
400	1	10	400—600	1	1	12	50	28
6	0.5	0.5—1	10	0.5	0.5—1	4	80	6
10—15	0.1—0.5	0.5	16—20	0.1	0.5	10	75	5
40—60	0.2—1	0.5—3	80—100	0.1—0.2	0.1—0.5	10	75	5

bedingungen für das Fräsen.

Schnittgeschwindigkeit m/min	Vorschub mm/min	Spantiefe mm
60—100	150—100	1—10
30—70	800—200	1—10
80	20—40	0.5—5
60—100	150—80	1—10
70—100	10—20	1—10
200	200	1—10
60—100	300—200	1—10
50—80	2000—1000	1—10
50	10—20	0.2—2

Durchschnittliche Zerspanungsbedingungen für das Bohren.

Material	Widia-sorte	Schnitt-geschwindigkeit m/min	Vorschub 10 mm ∅	Vorschub 20 mm ∅	Winkel	Kühlmittel
1. Gußeisen, Grauguß						
Grauguß, 200 Brinell	N	60—80	0.4	0.2	118°	trocken
Grauguß, 400 Brinell	H	40—70	0.3	0.1	118°	„
2. Stahlguß, Hartguß						
Kokillenhartguß (Weißguß)	H	7—10	0.08	0.04	118°	Borwasser
Stahlguß	H	10—25	0.1	0.06	118°	„
Siliciumeisenguß (16% Si)	H	15—30	0.1	0.06	118°	trocken
3. Stähle						
SM-Stahl 60/11	N	50—70	0.15	0.08	118°	„
SM-Stahl 85/11	N	30—50	0.15	0.08	118°	„
4. Legierte Stähle.						
Cr-Ni-Stahl, F = 110	H	30	0.08	0.08	118°	Borwasser
Cr-Ni-Stahl, F = 140	H	25	0.08	0.08	118°	„
Werkzeugstahl, F = 180—200	H	8—15	0.06	0.03	118°	„
Mn-Hartstahl (12%), F = 80	H	20	0.06	0.03	118°	trocken, Erwärmung gut
Nichtrostende Stähle	N	25—50	0.1	0.06	118°	trocken

Material	Widia-sorte	Schnitt-geschwindigkeit m/min.	Vorschub 10 mm ⌀	Vorschub 20 mm ⌀	Winkel	Kühlmittel
5. Leichtmetall.						
Bronze, weich	N	100—150	0.15	0.08	118°	trocken
Phosphorbronze	N	100	0.15	0.08	118°	„
Silumin	N	150—200	0.15	0.1	118°	„
Aluminium	N	—400	0.15	0.1	118°	„
6. Isolierstoffe.						
Gummifreie Isolierpreßmassen, Hartpapier, Novotext, Stabilit, Ebonit, Pertinax u. dergl.	N	100—200	0.5	0.3	90°	„
Hartgummi	N	30—50	0.2	0.1	90°	„
Carrarischer Marmor	H	20—35	0.15	0.08	90°	Wasser
Granit	H	6—10	0.05	0.02	90°	„
7. Glas, Porzellan.						
Porzellan	H	10—30	0.03	0.01	90°	Terpentin
Glas	H	15—30	0.04	0.04	90°	Wasser, Terpenttn

Beim Drehen und Bohren bezieht sich der Vorschub auf mm/Umdrehung, beim Fräsen auf mm/Minute.